Dr. Rodolfo Vagliasindi.

Einwirkung von aromatischen Aldehyden und o-Aldehydsäuren auf peri-Naphthylendiamin

Einwirkung

von

aromatischen Aldehyden und o-Aldehyd-säuren auf peri-Naphthylendiamin.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rodolfo Vagliasindi dei Baroni del Castello

di Randazzo (Sizilien).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1913

Al babbo ed alla mamma

in segno di riconoscenza

Rodolfo.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545317_0077

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom Februar 1911 bis zum Juli 1912 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

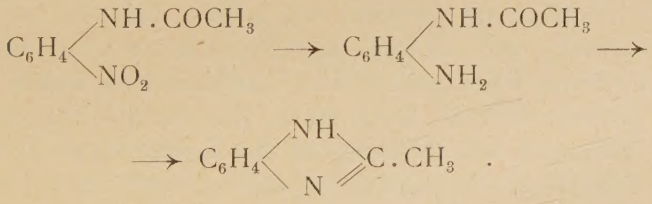
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung, sowie für das mir während meiner Studienzeit stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

EINLEITUNG.

Im Jahre 1875 teilte A. Ladenburg [1] mit, daß die o-Diamine beim Kochen mit Eisessig in Äthenylverbindungen übergehen, entsprechend z. B. für o-Phenylendiamin der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + CH_3 - COOH =$$
$$C_6H_4N_2HC_2H_3 + 2\,H_2O\ .$$

Die Konstitution der hierbei entstehenden Verbindungen war sofort gegeben, da sie sich als identisch erwiesen mit Produkten, die Hobrecker [2] durch Reduktion der entsprechenden acetylierten o-Nitroacetaminoverbindungen erhalten hatte, und deren Entstehung er z. B. im Sinne des folgenden Schemas formulierte:

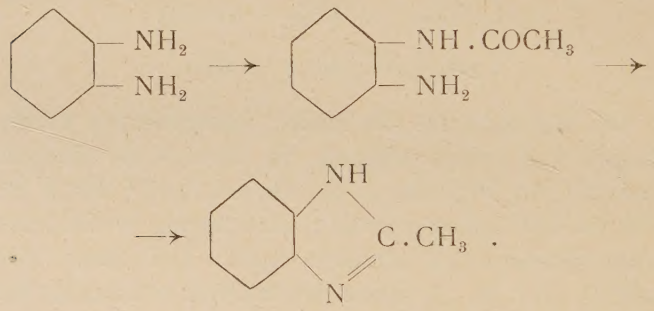


Hobreckers Formeln haben ein anderes Aussehen, edoch dieselbe Bedeutung wie die obigen. Diese Ver-

[1] Ber. **8**, 677 (1875).
[2] Ber. **5**, 922 (1872).

bindungen sind später namentlich von Hübner [1] und seinen Schülern sehr eingehend untersucht und gewöhnlich als « Anhydrobasen » bezeichnet worden, bis Bamberger [2] darauf hinwies, daß diese Körper Imidazolderivate vorstellen und sie « Benzimidazole » nannte. Seitdem ist letztere Bezeichnung die übliche geworden.

Dieser Auffassung zufolge ist die Entstehung der Benzimidazole beim Erhitzen von o-Diaminen mit einbasischen Carbonsäuren so zu deuten, daß als Zwischenprodukte Mono-acylverbindungen entstehen, welche leicht unter Wasserabspaltung in das Endprodukt übergehen :



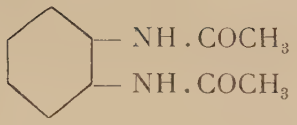
Erwähnung verdient, daß letztere Reaktion anders verläuft, wenn an Stelle der Carbonsäuren deren Anhydride im Überschuß und bei gewöhnlichem Druck angewandt werden. Dann bilden sich nämlich Diacylverbindungen, wie Bistrzycki mit A. Hartmann [3] und mit Ulffers [4] gezeigt hat, z. B. von der Formel

[1] Ann. d. Chem. **208,** 278 (1881); **209,** 339 (1881); **210,** 338 (1881).

[2] Ann. d. Chem. **273,** 267 (1893).

[3] Ber. **23,** 1045—1049 (1890).

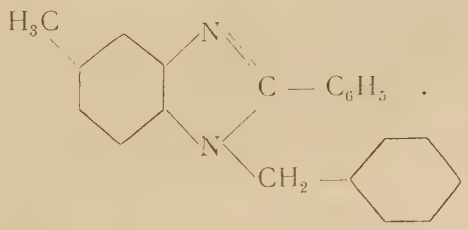
[4] Ber. **23,** 1876 (1890).



Den eben erwähnten Anhydroverbindungen nahe verwandt sind die Körper, welche Ladenburg [1] bei der Einwirkung von o-Diaminen auf Aldehyde gewonnen hat. Er nannte sie « Aldehydinbasen » und erteilte z. B. dem Tolubenzaldehydin aus 1-Toluylendiamin-3.4 und Benzaldehyd die hypothetische Formel:

I.

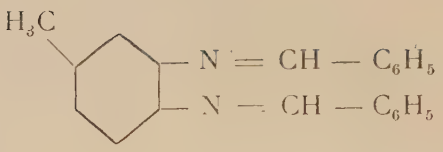
Dieselbe blieb nicht lange in Geltung. Hinsberg [2] wies nämlich nach, daß das Tolubenzaldehydin identisch ist mit dem aus Anhydrobenzoyldiamidotoluol und Benzoylchlorid entstehenden Benzylbenzenyldiamidotoluol,

II. 

Diese Verbindung enthält zweifellos den Benzimidazolkern, weshalb Hinsberg die Bildung der Aldehydinbasen Ladenburgs durch die Annahme erklärt, daß zunächst ein Körper von der Formel:

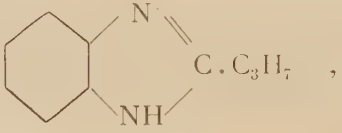
[1] Ber. **10,** 1126 (1877).

[2] Ber. **19,** 2026 (1886); **20,** 1586 (1887); vergl. auch Hinsberg und Funcke, Ber. **27,** 2187 (1894).

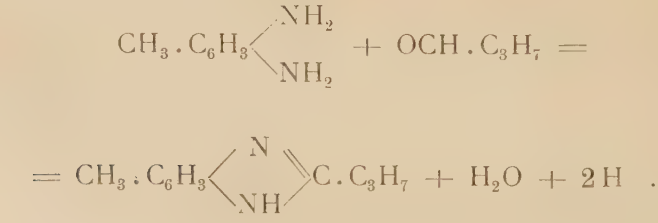
III. 

entstehe, der dann unter Wanderung eines Wasserstoffatoms sich in ein methyliertes Benzylphenylbenzimidazol (Formel II) umlagert.

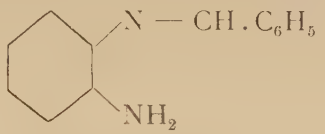
Diese Anschauung Hinsbergs hat allgemeine Annahme gefunden, zumal da sich nach ihr auch der etwas abweichende Reaktionsverlauf gut erklären läßt, den Hinsberg beim Isobutyraldehyd beobachtet hat. In diesem Falle bildet sich nämlich ein Isopropyl-benzimidazol,



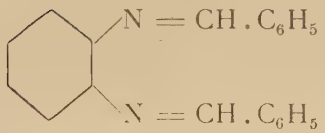
dessen Entstehung durch folgende Gleichung gedeutet werden kann:



kommen müssen, hat Hinsberg [1] die Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine unter verschiedenen Bedingungen systematisch studiert. Das für uns wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist, daß o-Diamine mit aromatischen Aldehyden in neutraler Lösung Verbindungen vom Charakter der Schiffschen Basen bilden, z. B. von den Formeln



und

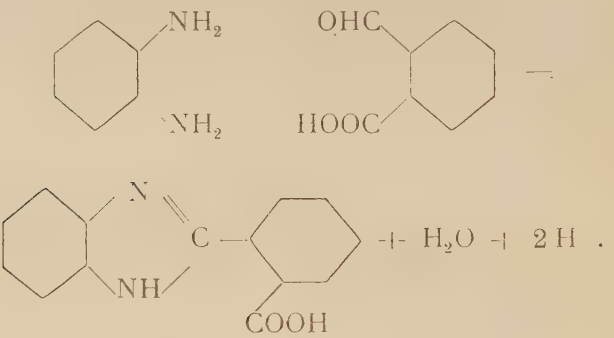


während in saurer Lösung, wie bereits bekannt, Imidazolderivate entstehen.

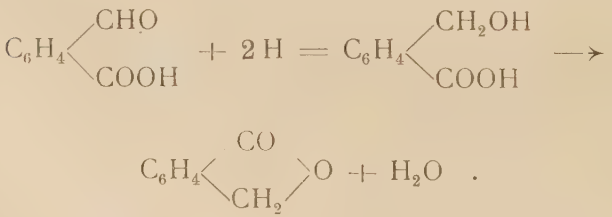
Bevor diese Arbeit erschien, hatte Bistrzycki begonnen, die Reaktion zwischen o-Diaminen und aromatischen o-Aldehydo-carbonsäuren zu untersuchen, zunächst allein [2], sodann in Gemeinschaft mit seinen Schülern Cybulski [3], Heiberg [4] und Goessmann [5]. Es zeigte sich wie bei den eben erwähnten späteren Versuchen von Hinsberg und Koller auch, daß die Reaktion anders verläuft, je nachdem man sie mit salzsaurem Diamin und Natriumacetat in wäßriger oder mit dem Diamin selbst in alkoholischer (bisweilen auch

[1] Ber. **29,** 1497 (1896).
[2] Ber. **21,** 2523 (1888); **23,** 1042 (1890); **24,** 627 (1891).
[3] Ber. **25,** 1984 (1892).
[4] Heiberg, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1898.
[5] Goessmann, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1903.

wäßriger) Lösung vor sich gehen läßt. Die Natur des im ersteren Falle entstehenden Produktes konnte nicht sicher aufgeklärt werden. Um so genauer wurden die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Verbindungen studiert. Sie erwiesen sich in den einfachsten Fällen als Carbonsäuren der Anhydrobasen (Amidincarbonsäuren). Aus o-Phenylendiamin und o-Phthalaldehydsäure wurde z. B. die Phenylen-amidin-benzenyl-o-carbonsäure erhalten

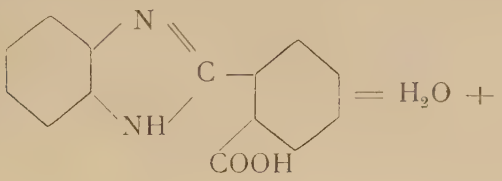


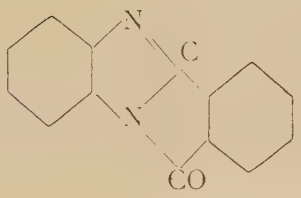
Der Wasserstoff, welcher obigen Gleichungen zufolge austritt, entweicht nicht als solcher, sondern reduziert ein zweites Molekül der Aldehydsäure unter Bildung der zugehörigen Alkoholsäure, beziehungsweise des entsprechenden Anhydrids:



Die so erhaltenen Amidincarbonsäuren sind besonders interessant wegen ihrer inneren Anhydride, den

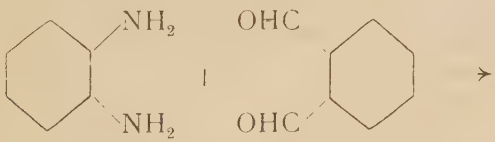
Phthalamidonen, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid aus ersteren entstehen:



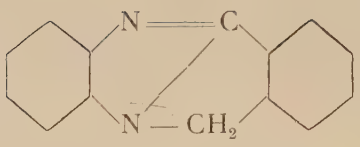


Die Phthalamidone sind prächtig gelb gefärbte Verbindungen, die mannigfacher interessanter Reaktionen fähig sind. Sie sind später, offenbar in Unkenntnis der Arbeiten Bistrzyckis, von Thiele und Falk[1] auf anderem Wege dargestellt und Benzoylenbenzole genannt worden.

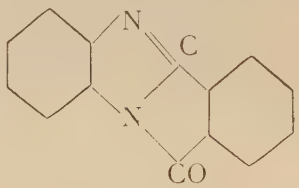
Letztere beiden Autoren erhielten das einfachste Phthalamidon durch Einwirkung von o-Phthalaldehyd auf o-Phenylendiamin, wobei zunächst eine Aldehydinbase entstand, die sie o-Benzylen-benzimidazol nannten:



[1] Ann. d. Chem. **347,** 116 ff. (1906).



Durch Oxydation dieser Base in essigsaurer Suspension mit Kaliumpermanganat entstand das Phenylenphthalamidon (Benzoylenbenzimidazol):



Der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu versuchen, ob sich dem Phthalamidon ähnliche Verbindungen aus peri-Naphthylendiamin darstellen lassen.

Dieses Diamin verhält sich, wie schon de Aguiar [1] und Ladenburg [2] nachgewiesen haben, ähnlich, jedoch nicht ganz gleich wie die o-Diamine.

Seine Fähigkeit, zahlreiche Kondensationsprodukte zu bilden, ist in neuester Zeit von Franz Sachs und seinen Schülern [3] sehr eingehend studiert worden.

Zunächst erhielt Sachs [4] beim gelinden Erwärmen von 1.8-Naphthylendiamin mit Essigsäureanhydrid keine Diacetylverbindung, wie man nach den oben erwähnten Beobachtungen von Bistrzycki und seinen

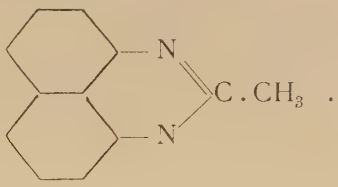
[1] Ber. **5,** 897 (1872).

[2] Ber. **11,** 1651 (1878).

[3] Ann. d. Chem. **365,** 53 und 135 (1909); Ber. **42,** 3674 (1909); **44,** 1738 und 2091 (1911).

[4] Ber. **39,** 3027 (1906); Ann. d. Chem. **365,** 89 (1909).

Schülern hätte erwarten können, sondern sofort eine Anhydroverbindung, die Sachs kurz 2-Methylperimidin nannte:



« In diesem Namen », sagt Sachs (l. c. S. 67), « soll sowohl die Peristellung im Naphthalinring, wie die imidinartige Anordnung der beiden Stickstoffatome zum Ausdruck kommen. Korrekter wäre zwar die Bezeichnung Naphthoperimidin ; sie ist aber einerseits lang und bei Derivaten schleppend, anderseits sind analoge Peridiaminoverbindungen bisher noch nicht bekannt. »

Wie es scheint ist die Neigung zur Bildung eines sechsgliedrigen Perimidinringes noch größer als die zur Entstehung des Benzimidazolkernes, was Sachs (l. c. S. 78) mit den Worten ausdrückt :

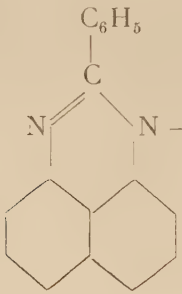
« « Nach meinen Erfahrungen ist das peri-Diamin ein « Ultra »-Orthodiamin. Diese Ansicht stimmt übrigens überein mit einem Satze, den E. Bamberger[1] bereits vor 21 Jahren in einer Anmerkung zu seiner Arbeit über die Konstitution des Acenaphthens ausgesprochen hat. « Die Perididerivate zeigen die Funktion der o-Derivate in noch viel ausgeprägterem Maße als diese selbst. Das ergibt ein Vergleich der peri-Amidonaphthoësäure mit der Anthranilsäure, der Naphthalsäure mit der Phthalsäure u. s. w. » »

Außer dem Anhydrid der Essigsäure hat Sachs noch die Anhydride der Propion- und Buttersäure, sowie die Chloride der Benzoesäure und Phenylessig-

[1] Ber. **20,** 241 (1887).

säure und endlich die Ameisensäure selbst auf das 1.8-Naphthylendiamin einwirken lassen. Stets ging die Perimidinbildung leicht vor sich.

Was die Reaktion zwischen Aldehyden und dem peri-Diamin betrifft, so bemerkt Sachs (l. c. S. 60), daß sie bisher nur unzureichend untersucht worden ist. In der Tat liegt hierüber nur eine kurze Angabe von Noelting[1] und Schell vor, die folgendermaßen lautet: « Behandelt man peri-Naphthylendiamin mit zwei Molekülen Dimethyl-p-amidobenzaldehyd oder Protocatechualdehyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure, so erhält man Körper, die zweifellos als das Dimethylamido- und Dioxyderivat des Ladenburg'schen Aldehydins,

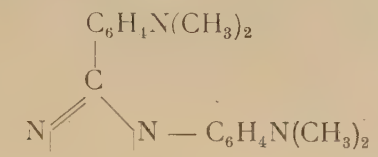


aufzufassen sind. Beide besitzen tinktorielle Eigenschaften, der erstere ist ein basischer gelber Farbstoff, der zweite zieht auf Tonerdebeize gelb, auf Eisen olivbraun. »

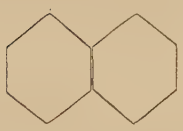
Hierzu sei bemerkt, daß das obige sogenannte Ladenburg'sche Aldehydin bisher als solches nicht dargestellt worden ist, und daß die eben genannten Aldehydderivate der Analogie nach nicht Dimethyl-

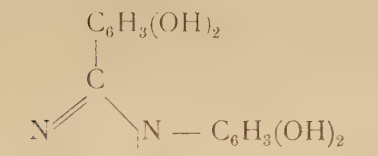
[1] Chem.-Zeitung, **26,** 5 (1902).

amino-, bezw. Dioxyderivate desselben, sondern Tetramethyl-diamino-, bezw. Tetraoxyabkömmlinge vorstellen von den Formeln



bezw.





Diese Produkte aus Dimethylamino-benzaldehyd und Protocatechualdehyd sind aber auch nicht analysiert worden, sodaß, streng genommen, sichere Angaben über die Einwirkung von Aldehyden auf das peri-Diamin überhaupt nicht vorliegen.

Es verdient erwähnt zu werden, daß sich auch Aceton und ähnliche Ketone in saurer wäßriger Lösung mit peri-Diaminen kondensieren können, wie in einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]

[1] D. R. P. 121228 (1901); vergl. Chem. Ztbl. **1901**, I, 1394. und Friedländer, **VI**, 862.

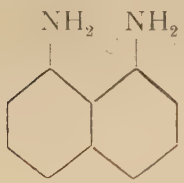
mitgeteilt wird. Die Konstitution der dabei entstehenden Verbindungen bedarf noch der Sicherstellung.

Als dieser Tatbestand im Laufe der Arbeit festgestellt war, wurde ihr Kreis naturgemäß derart erweitert, daß zunächst die Einwirkung einiger Aldehyde auf das peri-Naphthylendiamin untersucht wurde, nämlich des Benzaldehyds, o- und p-Oxybenzaldehyds, Anisaldehyds, p-Nitrobenzaldehyds und o-Phthalaldehyds. Hieran schloß sich dann das Studium der Reaktion zwischen dem peri-Diamin und o-Aldehydosäuren (Phthalaldehydsäure, Opiansäure, Bromopiansäure, Nitropiansäure). Über das Nähere berichtet der experimentelle Teil.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

peri-Naphthylendiamin,



1.8-Naphthylendiamin kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden.

1. Nach Ekstrand [1] durch Behandeln von 4.5-Dinitro-1-naphtoësäure mit Zinn und Salzsäure.

2. Nach Erdmann [2] durch Erhitzen von 1.8-Dioxynaphthalin mit Ammoniak auf 150°–180° und schließlich auf 300°.

3. Nach der alten Methode von de Aguiar [3], die von Richard Meyer und Wilhelm Müller [4] näher beschrieben worden ist, und die folgendermaßen ausgeführt wurde:

[1] Ber. **20,** 1353 (1887).
[2] Ann. d. Chem. **247,** 363 (1888).
[3] Ber. **7,** 306 (1874).
[4] Ber. **30,** 775 (1897).

Je 2 g 1.8-Dinitronaphthalin werden mit 20 g Jodphosphor gut verrieben und die Mischung mit 16 ccm Wasser rasch in ein Becherglas von 300–400 ccm Inhalt gespült. Nach 1–2 Minuten tritt dann meist die Reaktion schon in der Kälte von selbst ein; sollte sie ausbleiben, so erwärmt man auf dem Wasserbade. Sie verläuft fast momentan unter heftigem Aufbrausen. Ist sie beendet, so fügt man 24 ccm Wasser zu und kocht auf. Fast alles geht in Lösung. Man filtrierrt heiß. Beim Erkalten krystallisiert das Jodhydrat in großen, farblosen Prismen.

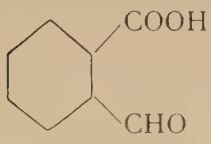
Aus dem Jodhydrate scheidet man die freie Base durch Natronlauge ab und krystallisiert sie aus 30 %-igem Alhohol. Die reine Base schmilzt bei 65,5°.

Das von mir verwendete peri-Diamin verdanke ich der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik.[1] Es war bereits so rein, daß eine einmalige Krystallisation aus 30 %-igem Alkohol genügte, um es in Form schöner, glänzender, nur schwach rötlich gefärbter, langer Nadeln zu erhalten.

Das salzsaure Salz läßt sich am bequemsten darstellen, indem man zu einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung der Base in absolutem Alkohol konzentrierte Salzsäure in geringem Überschuß tropfenweise hinzusetzt und die Mischung dann unter dem Strahl der Wasserleitung stark abkühlt. Das Salz scheidet sich bald ab. Es wird rasch abfiltriert und etwas mit Alkohol ausgewaschen, der ein wenig konzentrierte Salzsäure enthält (1 ccm auf 50 ccm Alkohol). Hierauf wird es auf porösem Porzellan abgepreßt und im Vakuum über Natronkalk und Calciumchlorid getrocknet.

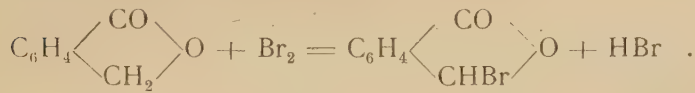
[1] Vergl. Seite 17.

o-Phthalaldehydsäure,

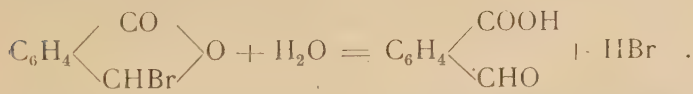


Die Phthalaldehydsäure wurde zum Teil nach Racine's [1] Vorschrift dargestellt, zum Teil auch käuflich von der Firma Kahlbaum bezogen.

50 g absolut trockenes (destilliertes) Phthalid wurde in einem Kölbchen auf 140° im Ölbad erwärmt. In die geschmolzene Masse leitet man 59,5 g trockenes Brom mittels eines gleichmäßigen Kohlendioxydstromes. Das Phthalid geht so zunächst in α-Bromphthalid über:



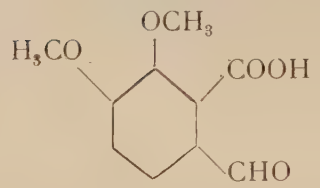
Letzteres wird in eine Schale gegossen, nach dem Erkalten zerkleinert und einige Zeit im Vakuum über Natronkalk stehen gelassen, wodurch es von überschüssigem Brom befreit wird. Durch Erwärmen mit der fünffachen Menge Wasser löst sich das Bromphthalid unter Abspaltung von Bromwasserstoff und geht in Phthalaldehydsäure über, die in dem heißen Wasser gelöst bleibt:



Aus der filtrierten Lösung wird die Säure mit Äther ausgezogen und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt dann bei 97°.

[1] Ann. d. Chem. **239,** 79 (1887).

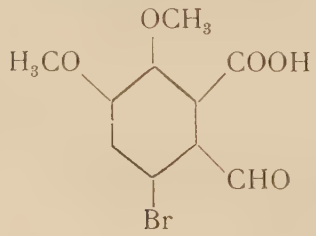
Opiansäure,



Die Opiansäure wurde nach der Methode von Matthiessen und Forster [1] dargestellt.

100 g Narkotin werden in einer Mischung von 1 1/2 l Wasser und 150 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Zu der siedenden Lösung werden allmählich 150 g Braunstein zugegeben, und zwar — namentlich zu Anfang — in sehr kleinen Anteilen. Das Gemisch wird zwei Stunden gekocht und heiß filtriert. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sich Opiansäure in großen, schwach gelben Krystallen ab, die nach einmaligem Krystallisieren aus heißem Wasser rein sind und den Schmelzpunkt 148° zeigen.

Bromopiansäure,



Die Reindarstellung der Bromopiansäure hat bereits mehrere Forscher beschäftigt. Prinz [2] erhielt sie in un-

[1] J. of the chem. Soc. of London. New Series, **1**, 345 (1863).
[2] J. pr Chem. [2], **24**, 367 (1881).

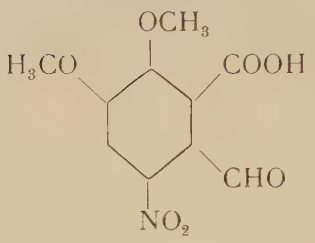
reinem Zustande durch Einwirkung der äquimolekularen Menge von Bromwasser auf eine siedende wäßrige Lösung von Opiansäure. Es zeigte sich später, daß man sie durch Anwendung von überschüssigem Brom in reinerem Zustande und mit besserer Ausbeute erhalten kann.[1]

Allein das genannte Verfahren, bei welchem mit großen Flüssigkeitsmengen und unter Verbrauch eines erheblichen Überschusses von Brom gearbeitet werden mußte, war doch noch immer ziemlich umständlich. Leicht und schnell gelingt die Reindarstellung von Bromopiansäure, wenn man das Brom in statu nascendi einwirken läßt, eine Methode, die nach dem Vorschlage von Bistrzycki[2] in folgender Art ausgeführt wurde:

8 g Opiansäure wurden in etwa 10 ccm 10 %-iger Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 5 ccm Brom in 20 ccm dieser Natronlauge versetzt. Das klare Gemisch wurde in ein Liter auf 80° erhitztes Wasser gegossen und zu der ein wenig getrübten, warmen Lösung allmählich, unter Umrühren verdünnte, überschüssige Schwefelsäure hinzugefügt. Es schied sich bald ein etwas rötlich gefärbter Niederschlag aus, der nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert und aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Die so erhaltene reine Bromopiansäure schmolz bei 203°-204°.

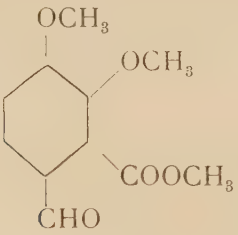
[1] Fink, Dissertation, Bern, 1905, Seite 22.
[2] Vergl. Sienicki, Diss., Freiburg (Schweiz), 1901, S. 14.

Nitroopiansäure,



In Befolgung der Angaben von Printz[1] wird trockene, fein gepulverte Opiansäure mit dem gleichen Gewicht starker, abgeblasener Salpetersäure übergossen, wobei sich die Opiansäure unter starker Erwärmung löst. Die beim Erkalten erstarrte Masse wird zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgelaugt, um die anhaftende Salpetersäure zu entfernen. Die zurückbleibende Nitroopiansäure läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in kleinen, glänzenden, gelblich-weißen Nadeln rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 169°.

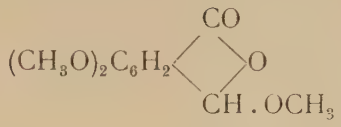
Normaler Opiansäuremethylester,



Wie bekannt, liefert Opiansäure zwei Reihen von Estern. Die Pseudoester entstehen direkt beim Kochen

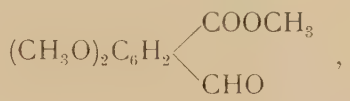
[1] Journ. pr. Chemie, [2], **24,** 362 (1881).

von Opiansäure mit dem betreffenden wasserfreien Alkohol. Den Methylester,



z. B. kann man so aus Methylalkohol und der Säure gewinnen. [1]

Der isomere normale Ester,



dagegen kann nur aus Methyljodid und opiansaurem Silber oder aus Opianylchlorid und Methylalkohol dargestellt werden. Wir haben die letztere Methode, die sehr bequem ist, angewandt nach den Angaben von R. Wegscheider. [2]

5 g Opiansäure werden mit 6 g Phosphorpentachlorid rasch verrieben, wobei sich bereits viel Chlorwasserstoff entwickelt. Das Gemisch wird nun in einem Kolben mit Luftkühlrohr ungefähr eine Stunde auf 70° erwärmt. Die Masse schmilzt rasch zu einer hellroten Flüssigkeit. Beim Abkühlen erstarrt diese zu einem fast weißen Kuchen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde ohne weiteres zur Estergewinnung verwendet.

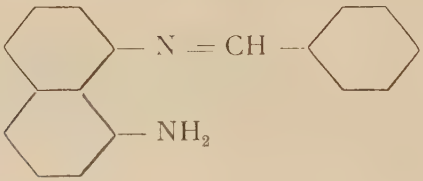
Zu diesem Zwecke wird die erkaltete Masse mit Methylalkohol (etwa 16 ccm auf 1 g Opiansäure) übergossen. Es tritt unter Erwärmung, die durch Kühlung zu mäßigen ist, Lösung ein.

[1] Liebermann, Ber. **20,** 881 (1887).
[2] Monatshefte für Chemie, **13,** 708 (1892).

Man läßt die hellgelbe Flüssigkeit zwölf Stunden stehen und verdünnt hierauf mit dem doppelten Volum Wasser ; dabei tritt geringe Trübung ein. Bald beginnt der Opiansäureester so gut wie rein, in langen, derben Nadeln auszukrystallisieren. Wenn sich nach längerem Stehen die Flüssigkeit über den Krystallen geklärt hat, wird filtriert. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 % vom Gewicht der angewendeten Opiansäure. Der n-Opiansäuremethylester schmilzt bei 83°.

Aldehyde und peri-Naphthylendiamin.

Monobenzyliden-naphthylendiamin-1.8, α-Form,



.

Mischt man eine Lösung von 3,2 g peri-Naphthylendiamin (2 Mol.) in etwa 4 ccm absolutem Alkohol mit 2,12 g frisch destilliertem Benzaldehyd (2 Mol.) unter guter Kühlung und läßt die Mischung längere Zeit stehen, so scheiden sich bräunliche, mikroskopische, gut ausgebildete Prismen aus in einer Ausbeute von etwa 3,2 g, gleich 76 % der theoretisch möglichen Menge.

Wird die Verbindung ein- bis zweimal aus siedendem Alkohol unter vorsichtigem Zusatz von Wasser umkrystallisiert, so erhält man nahezu farblose, mikroskopische, federförmig angeordnete, flache Nadeln. Sie schmelzen bei 127° (nur zwei Grad höher als das Rohprodukt). [1]

[1] Alle Schmelzpunkte der vorliegenden Arbeit wurden in der Weise bestimmt, wie sie in dem Lehrbuch von Victor

Krystallisiert man die so gereinigte Verbindung noch aus Ligroin, so scheidet sie sich in ganz farblosen, zu dichten Aggregaten vereinigten Prismen aus mit unverändertem Schmelzpunkt.

Formen von wieder anderem Habitus (Rhomboeder) bilden sich bei Krystallisation aus absolutem Alkohol unter teilweisem Verdunsten derselben. Der Körper löst sich leicht in kochendem absolutem Alkohol sowie in kaltem Benzol oder Äther, ziemlich leicht in kaltem Eisessig, aus dem er durch Wasserzusatz unverändert wieder abgeschieden werden kann. In siedendem Ligroin ist er schwer löslich.

Zur Analyse wurde eine aus Alkohol + Wasser krystallisierte, im Vakuum getrocknete Probe verwendet.

0,1556 g Substanz gaben [1]
0,4736 g Kohlendioxyd und
0,0816 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$:
83,01 % C	82,92 % C
5,83 % H	5,70 % H

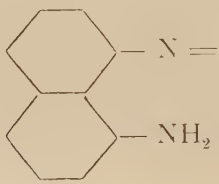
Der Analyse zufolge hat je ein Molekül des peri-Diamins auf ein Molekül Benzaldehyd reagiert unter

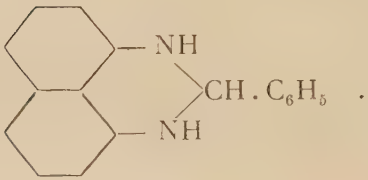
Meyer und Jacobson, I. Aufl., Bd. **1**, S. 114 und 115 (1893), oder in der Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate von Levy und Bistrzycki, 4. Auflage, S. 5 (1902) angegeben ist, d. h. in konzentrierter Schwefelsäure und zwar in einem Schmelzpunktkölbchen mit einem unverkürzten Normalthermometer. Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

[1] Alle Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen der vorliegenden Dissertation wurden mit Hilfe von Bleichromat (und vorgelegtem Kupferoxyd) im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Austritt von einem Molekül Wasser, ganz analog wie das o-Phenylendiamin unter den gleichen Umständen nach Hinsberg und Koller.[1]

Für die Konstitution des Produktes kommen zwei Möglichkeiten in Betracht, entsprechend den Formeln I und II:

I. 

II. 

Nach I stellt die Verbindung eine sogenannte Schiff'sche Base vor, die als solche leicht in ihre Komponenten spaltbar sein und, weil sie eine freie Aminogruppe enthält, zur Salzbildung befähigt sein muß.

Eine Verbindung der Formel II sollte aller Wahrscheinlichkeit nach nicht sehr leicht zu spalten sein. In der Tat läßt sich das vorliegende Produkt durch kurzes Erwärmen mit mäßig verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und salzsaures Diamin zerlegen. Ersterer ist leicht am Geruch zu erkennen. Letzteres kann aus der filtrierten Lösung zur Krystallisation gebracht werden.

Die Formel I darf somit als gesichert gelten. Das

[1] Ber. **29**, 1498 (1896).

peri-Diamin verhält sich demnach zum Benzaldehyd ebenso wie das o-Naphthylendiamin. [1]

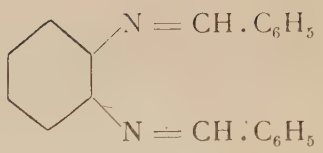
Beim Zerreiben mit kalter, stark verdünnter Salzsäure geht die Verbindung in Lösung, allerdings wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorids nur langsam und unvollständig. Aus der filtrierten Lösung läßt sich die Basis durch Ammoniak unverändert wieder ausfällen. Das salzsaure Salz selbst wird unten beschrieben werden.

Zerreibt man die Benzylidenbase mit kalter konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine anfangs rotviolette Lösung, die bald einen grünlichen Schimmer annimmt und bräunlichgelb wird. Beim Erhitzen färbt sich die Lösung wieder violett.

Nach Hinsberg und Koller läßt sich das Benzylidenderivat des ortho-Naphthylendiamins, wenn auch nur schwer, beim Erwärmen mit Brom und Natronlauge zum Phenylnaphthimidazol oxydieren. Analoge Versuche beim vorliegenden Benzylidenprodukt hatten bisher keinen Erfolg.

Wie schon oben hervorgehoben, entspricht der Reaktionsverlauf zwischen Benzaldehyd und peri-Naphthylendiamin in neutraler (alkoholischer) Lösung dem von Hinsberg und Koller beobachteten zwischen Benzaldehyd und o-Phenylendiamin in dem gleichen Lösungsmittel insofern, als auch in letzterem Falle eine Monobenzylidenverbindung erhalten wurde. Eine Abweichung liegt indessen darin vor, daß o-Phenylendiamin auch mit zwei Molekülen Benzaldehyd reagieren kann, unter Bildung einer Dibenzylidenverbindung.

[1] Hinsberg und Koller, Ber. **29**, 1498 (1896).



während es mir beim Peridiamin selbst bei Verwendung polymolekularer Mengen von Benzaldehyd in heißen alkoholischen Lösungen nicht gelang, eine Dibenzylidenverbindung zu erhalten.

Ganz analog wie der Benzaldehyd wirkt p-Nitrobenzaldehyd [1] auf o-Phenylendiamin ein, während 1.2-Naphthylendiamin keine Dibenzylidenverbindung ergibt. Wie man sieht, verhalten sich die einzelnen o-Diamine verschieden.

Auch als das Reaktionsgemisch (S. 26) erhitzt wurde, trat immer nur die Bildung des Monobenzylidenderivates ein. Doch führten diese Versuche zur Auffindung einer zweiten Form der Monobenzylidenverbindung.

Monobenzyliden-naphthylendiamin-1.8, β-Form,

Während die vorstehend beschriebene α-Form der Benzylidenverbindung aus einer gekühlten, konzentrierten alkoholischen Lösung der Reaktionskomponenten erhalten worden war, ergab eine Abänderung der Einwirkungsbedingungen einen anderen Körper.

Als nämlich 2,1 g Benzaldehyd in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst zu einer Lösung von 3,2 g peri-Naphthylendiamin in 50 ccm Alkohol hinzugefügt und die Mischung 10 Minuten lang gekocht wurde, schieden sich nach Zusatz von Wasser glänzende, etwas rötlich gefärbte Blätter aus, die sich unter dem Mikroskop als

[1] Hinsberg und Funcke, Ber. **27,** 2187 (1894).

farblose, vierseitige Täfelchen erwiesen. Die Ausbeute war sehr befriedigend, etwa 84 % der berechneten.

Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, erweichte die Verbindung bei 104° und schmolz (wie das Rohprodukt) bei 105° bis 106°. Zur Analyse wurde sie im Vakuum getrocknet.

I. 0,1626 g Substanz gaben
0,4946 g Kohlendioxyd und
0,0863 g Wasser.

II. 0,1476 g Substanz gaben
15,2 ccm feuchten Stickstoff bei
10° und 711 mm Barometerstand. [1]

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2$:
I.	II.	
82,96 C	—	82,92 % C
5,89 H	—	5,70 % H
—	11,57 %	11,38 % N

Die Verbindung ist also gleichfalls ein Monobenzylidennaphthylendiamin-1.8, das als β-Form bezeichnet werden möge. Ob sie eine stereoisomere oder — was wahrscheinlicher ist — eine allomorphe Modification der α-Formverbindung vom Schmelzpunkt 127° vorstellt, konnte nicht entschieden werden.

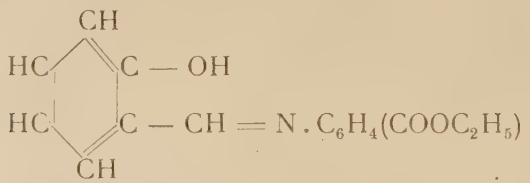
Nachdem es nämlich anfänglich ohne Schwierigkeit wiederholt gelungen war, die Verbindung in der ange-

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat [(Ber. **13,** 885 (1880)] aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolf und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

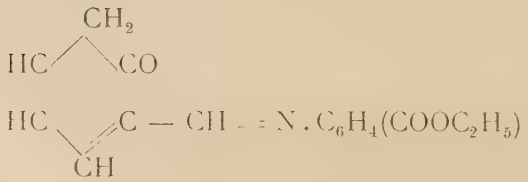
gebenen Weise darzustellen, entstand später statt ihrer stets die α-Form, und es gelang nie mehr, den Körper vom Schmelzpunkt 106° zu erhalten. Es konnte nur noch festgestellt werden, daß die β-Form beim Umkrystallisieren aus Eisessig, Ligroin und jetzt selbst aus Alkohol in die α-Form überging, möglicherweise weil sich inzwischen Krystallkeime der α-Form im Laboratorium verbreitet hatten.

Isomere Schiffsche Basen haben neuerdings Anselmino [1], sowie Manchot und Palmberg [2] dargestellt. Sehr wahrscheinlich handelt es sich bei ihnen weder um Stereoisomerie noch um Polymorphie, sondern um eine Strukturisomerie. Die in Rede stehenden Schiffschen Basen Manchots waren aus Oxyaldehyden gewonnen worden, bei denen eine Phenolchinonisomerie im Sinne der folgenden Formeln

I.



II.

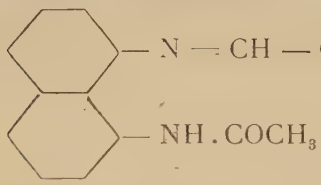


sehr wohl denkbar ist, wie Manchot ausgeführt hat. Auch aus Acetessigester und o-Phenylendian.. ..nd

[1] Ber. **38,** 3989 (1905); **40,** 3465 (1907); **43,** 462 (1910).
[2] Ann. d. Chem. **388,** 109 (1912).

zwei gleich zusammengesetzte Verbindungen erhalten worden [1], eine stabile vom Schmelzpunkt 85° und eine labile vom Schmelzpunkt 59°, deren Verhältnis zu einander gleichfalls noch der Aufklärung harrt.

Acetylbenzyliden-naphthylendiamin-1.8,



Zur weiteren Charakterisierung wurde das Benzylidenprodukt acetyliert.

Fügt man zu 0,5 g desselben etwa 2 ccm Essigsäureanhydrid hinzu und schüttelt die Mischung ein wenig durch, so tritt alsbald eine geringe Erwärmung ein und nach einigen Stunden krystallisiert das Acetylprodukt aus. Es kann aus Eisessig unter Zusatz von etwa 50 %-iger Essigsäure umkrystallisiert werden und bildet dann farblose, prismatische Krystalle, die oft zu Aggregaten von verschiedener Form vereinigt sind. Auch aus Benzol unter Zusatz von Petroläther oder aus Chloroform + Ligroin läßt sich die Verbindung krystallisieren. In der Siedehitze ist sie in Chloroform gut löslich, in Eisessig ziemlich leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich. Sieschmilzt nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 214,5°—215°.

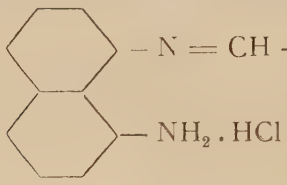
Zur Analyse wurde sie im Vakuum getrocknet.

0,1674 g Substanz gaben
0,4872 g Kohlendioxyd und
0,0862 g Wasser.

[1] Hinsberg und Koller, Ber. **29,** 1501 (1906).

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{16}ON_2$:
79,37 % C	79,16 % C
5,72 % H	5,55 % H

Salzsaures Benzyliden-naphthylendiamin-1.8,



Da sich die Benzylidenbase in kalter verdünnter Salzsäure schwer löst, wurde sie (in der α- oder β-Form) zur Darstellung des salzsauren Salzes in ziemlich viel absolutem Alkohol gelöst und mit wenigen Tropfen mäßig konzentrierter Salzsäure versetzt. Alsbald begann die Abscheidung farbloser, mikroskopischer, zu dichten, kugeligen Aggregaten vereinigter Nädelchen. Sie wurden abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet und direkt analysiert.

0,1996 g Substanz gaben (nach Carius)
0,1006 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_4N_2$. HCl :
12,47 % Cl	12,56 % Cl.

Der Körper erwies sich als im Wasser sehr schwer löslich. Ein Unterschied zwischen den aus der α- oder der β-Form der Base bereiteten Salzen wurde weder beobachtet noch erwartet, da ja, wie erwähnt, die β-Form der Base in Alkohol gelöst, in die α-Form überging.

Pikrinsaures Salz,

$$C_{10}H_6\begin{cases} N = CH - C_6H_5 \\ NH_2 . HO - C_6H_2(NO_2)_3 \end{cases}$$

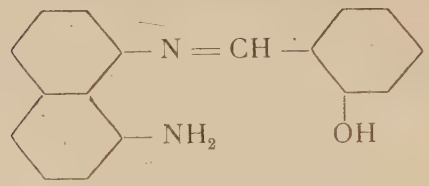
Gießt man heiße, mäßig konzentrierte alkoholische Lösungen äquimolekularer Mengen von Benzylidennaphthylidendiamin-1.8 (α-Form) und Pikrinsäure zusammen, so scheidet sich beim Stehen der Mischung ein braunroter, pulvriger Niederschlag ab, dessen Körnchen sich unter dem Mikroskop als halbkugelige Aggregate sehr kleiner Nädelchen erweisen. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt dieses Pikrat nicht. Bei ungefähr 150° beginnt es bereits, sich dunkler zu färben, mit steigender Temperatur vertieft sich diese Färbung ; bei 218° schwillt die jetzt tief schwarzbraun erscheinende Substanz auf.

In den üblichen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, Chloroform, Xylol, ist das Pikrat selbst in der Hitze sehr schwer löslich. Es wurde daher, gleich dem salzsauren Salze, analysiert, ohne vorher umkrystallisiert zu werden.

0,1470 g Substanz gaben
19,7 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 715 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{17}O_7N_5$:
14,54 % N	14,73 % N.

2′-Oxybenzyliden-naphthylendiamin-1.8,



Um festzustellen, ob die verschiedenen Aldehyde gegenüber dem peri-Naphthylendiamin gleichartig reagieren, wurde eine Reihe von aromatischen Aldehyden verschiedener Natur mit diesem kondensiert, zunächst der Salicylaldehyd. Zu diesem Zwecke wurde zu einer siedenden Lösung von 1,6 g des Diamins (1 Mol.) in 25 ccm absolutem Alkohol eine warme alkoholische Lösung von 1,2 g Salicylaldehyd (1 Mol.) in der gleichen Menge absoluten Alkohols hinzugesetzt und die Mischung 10 Minuten gekocht. Die heiß filtrierte Lösung wurde sodann mit warmem Wasser verdünnt, solange die dadurch bewirkte Trübung noch verschwand. Beim Stehen schieden sich nun mikroskopische, farblose, flache Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 190° erweichten und bei 191° bis 192° schmolzen.

In Benzol lösen sie sich schon in der Kälte ziemlich leicht und krystallisieren daraus auf Zusatz von Petroläther schön aus. In siedendem Ligroin ist die Verbindung sehr schwer löslich; beim Erkalten der Lösung scheiden sich mikroskopische, farblose, flache Nadeln aus. Kochender absoluter Alkohol löst die Substanz ziemlich leicht.

Mit konzentrierter Schwefelsäure verrieben, geht sie mit schwach bräunlich-gelber Farbe in Lösung. In stark

verdünnter warmer Kalilauge löst sich das Produkt, wie zu erwarten, glatt auf und ist daraus durch Essigsäure unverändert fällbar. Zur Analyse wurde es im Vakuum getrocknet.

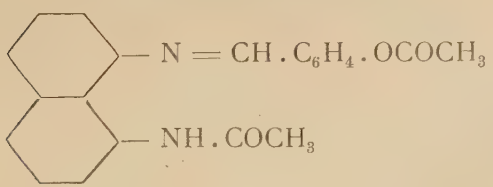
I. 0,1770 g Substanz gaben
0,5068 g Kohlendioxyd und
0,0880 g Wasser.

II. 0,1612 g Substanz gaben
15,8 ccm feuchten Stickstoff bei
15,5° und 711 mm Barometerstand.

Gefunden :		Berechnet für $C_{17}H_{14}ON_2$:
I.	II.	
78,11	—	77,86 % C
5,52	—	5,34 % H
—	10,62	10,69 % N

Die Analysenzahlen bestätigen, daß die erwartete o-Oxybenzylidenverbindung vorliegt.

Diacetylverbindung,



Es erschien nicht ausgeschlossen, wenn auch nicht sehr wahrscheinlich, daß die ortho-ständige Hydroxylgruppe der soeben beschriebenen Verbindung mit der freien Aminogruppe unter Wasserabspaltung reagieren

könnte. Hierauf zielende Versuche wurden bisher nicht in größerer Zahl durchgeführt. Nur wurde festgestellt, daß ein solcher Ringschluß durch Essigsäureanhydrid nicht erfolgt.

Kocht man nämlich 1 g o-Oxybenzyliden-naphthylendiamin mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 10 Minuten lang, so erstarrt die Flüssigkeit nach längerem Stehen beim Schütteln zu einem Krystallbrei. Das abfiltrierte und auf porösem Porzellan abgepreßte Produkt krystallisiert aus Benzol auf Zusatz von Petroläther in zu dichten Aggregaten vereinigten, farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die bei 212° schmelzen und kurz vorher erweichen.

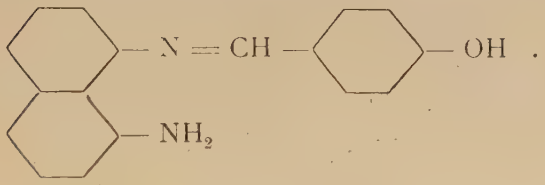
Sie sind ziemlich schwer löslich in kochendem Benzol und Alkohol, sehr schwer in siedendem Ligroin. Beim Zerreiben mit destillierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung ohne Färbung. In verdünnten Alkalien ist sie unlöslich.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers ließ ihn als Diacetylverbindung des Ausgangsproduktes erkennen.

0,2016 g Substanz gaben
0,5356 g Kohlendioxyd und
0,1020 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$:
72,46 % C	72,82 % C
5,62 % H	5,22 % H

4-Oxybenzyliden-naphthylendiamin-1.8,



Ganz ähnlich wie der Salicylaldehyd läßt sich auch der p-Oxybenzaldehyd mit peri-Naphthylendiamin paaren, wenn man äquimolekulare Mengen der Verbindungen, z. B. 1,25 g Aldehyd und 1,6 g Diamin, in je 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, 15 Minuten miteinander kocht. Das mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Kondensationsgemisch läßt beim Erkalten schöne Krystalle ausfallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol mikroskopische, farblose, gestreifte Prismen bilden. Sie schmelzen nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 171° und erweisen sich als leicht löslich in kaltem Eisessig, sowie in siedendem Alkohol, dagegen schwer löslich in kochendem Benzol. Aus letzterem krystallisiert die Verbindung in farblosen atlasglänzenden Täfelchen.

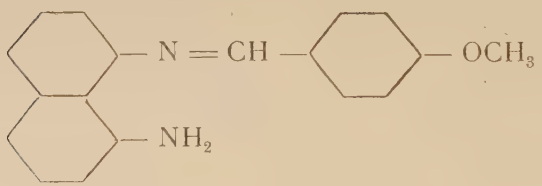
Mit konzentrierter Schwefelsäure zerrieben, geht der Körper mit grünlich-gelber Farbe in Lösung. Eine stark verdünnte wäßrig-alkoholische Lösung der Substanz wird durch einen Tropfen Ferrichlorid rotbraun gefärbt, doch ist die Färbung nicht sehr beständig. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum getrocknet.

0,1942 g Substanz gaben
0,5556 g Kohlendioxyd und
0,0926 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{14}ON_2$:
78,03 % C	77,86 % C
5,29 % H	5,34 % H

Entstehungsweise und Zusammensetzung berechtigen dazu, die Verbindung als Analogon des Benzaldehydderivates zu betrachten. Wie zu erwarten, ist sie in kalter verdünnter Natronlauge löslich. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich. Leicht läßt es sich erhalten, wenn man zu einer Lösung der Basis in absolutem Alkohol einwenig rauchende Salzsäure hinzusetzt.

Anisyliden-naphthylendiamin-1.8,



Wie vorauszusehen, reagiert der Anisaldehyd gleich dem p-Oxybenzaldehyd auf peri-Naphthylendiamin und zwar sowohl in kochender wie in kalter alkoholischer Lösung.

Verwendet wurden 1,35 g frisch destillierter Anisaldehyd (1 Mol.) und 1,6 g Diamin (1 Mol.), beide in je 25 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Kochdauer betrug ungefähr 10 Minuten. Auch hier wurde das Reaktionsgemisch mit warmem Wasser verdünnt und das in schönen, jedoch noch etwas rosa gefärbten Blättern auskrystallisierende Produkt aus Alkohol mit oder ohne Wasserzusatz umkrystallisiert. So wurden

farblose, flache Prismen oder gestreifte Nadeln erhalten, die bei 151° glatt schmolzen.

In kochendem absolutem Alkohol ist die Verbindung ziemlich leicht löslich, leicht auch in siedendem Benzol, sehr schwer in Ligroin.

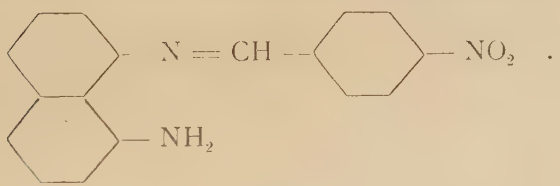
Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers:

0,1534 g Substanz gaben
0,4406 g Kohlendioxyd und
0,0816 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{16}ON_2$:
78,33 % C	78,26 % C
5,90 % H	5,79 % H.

Das salzsaure Salz läßt sich in der gleichen Weise erhalten wie das der entsprechenden Benzylidenverbindung (S. 34) und zwar in farblosen, mikroskopischen Blättern.

4′-Nitrobenzyliden-naphthylendiamin-1.8,



Um schließlich einen Aldehyd auf sein Verhalten gegen peri-Naphthylendiamin zu prüfen, der einen stark negativen Substituenten enthält, wurde der p-Nitrobenzaldehyd in Arbeit genommen. Zunächst wurden 1,5 g des Nitroaldehyds (1 Mol.) auf 1,6 g des Diamins einwirken gelassen, indem die alkoholischen Lösungen

beider in je 25 ccm absolutem Alkohol zusammengegossen und einige Minuten unter Rückfluß gekocht wurden. Alsbald schieden sich rote Kryställchen aus, deren Menge schnell zunahm. Sie wurden nach dem Erkalten des Gemisches filtriert und erwiesen sich als schon ohne weiteres sehr rein. Dennoch wurden sie aus Toluol umkrystallisiert, wozu eine große Menge des Lösungsmittels erforderlich war, da das Produkt sehr wenig darin löslich ist. So wurden mikroskopische, rote, flache Nadeln erhalten, die scharf bei 241°-241,5° unter Zersetzung schmolzen und sich durch Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln auszeichneten. Relativ am leichtesten, doch immer noch schwer, löst sich die Verbindung in kochendem Xylol. Zur Analyse wurde sie im Vakuum getrocknet.

I. 0,1776 g Substanz gaben
0,4556 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

II. 0,1670 g Substanz gaben
0,4314 g Kohlendioxyd und
0,0704 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3O_2$:
I.	II.	
69,96	70,45	70,10 % C
4,66	4,68	4,66 % H

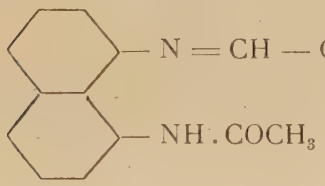
Den Analysen zufolge liegt eine Mononitrobenzyliden-Verbindung vor. Es wurde nun eine Reihe von Versuchen angestellt, um womöglich zu einer Bis-(nitrobenzyliden)-Verbindung zu gelangen, mit Rücksicht darauf, daß es Hinsberg und Funcke [1] gelungen war,

[1] Ber. **27**, 2190 (1894).

aus o-Phenylendiamin neben dem Mono-nitrobenzylidenderivat auch ein Bis-(nitrodibenzyliden)produkt, $C_6H_4(N : CH . C_6H_4 . NO_2)_2$ darzustellen.

In unserem Falle ist es bisher nicht gelungen, ein Dibenzylidenderivat zu erhalten, obschon die Mengen- und Temperaturverhältnisse wie auch die Art der Lösungsmittel mehrfach abgeändert wurden.

Acetylverbindung,



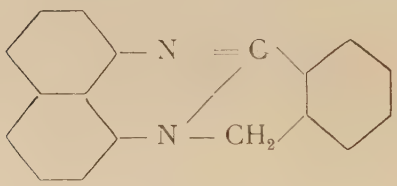
Das der vorstehenden Verbindung entsprechende Acetylprodukt wurde erhalten, indem 1,5 g der ersteren in 12 ccm Essigsäureanhydrid bei 100° gelöst und noch etwa eine Stunde lang bei 70° stehen gelassen wurden. Dann wurde die Lösung erkalten gelassen und ganz allmählich mit verdünntem Alkohol versetzt. Dabei krystallisierte das Acetylderivat aus. Es kann aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert werden und bildet dann Täfelchen von Wetzsteinform, die selbst bei hundertfacher Vergrößerung noch sehr klein erscheinen. Als Pulver ist der Körper etwas gelblich gefärbt. Die einzelnen Krystalle erscheinen farblos.

Die Verbindung ist bei der Siedetemperatur ziemlich löslich in Benzol, schwer in Alkohol, äußerst schwer in Ligroin.

0,1872 g Substanz gaben
0,4716 g Kohlendioxyd und
0,0836 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_3N_3$:
68,70 % C	68,47 % C
4,96 % H	4,51 % H

o-Benzylenperimidin,



Um schließlich einen Di-aldehyd mit dem peri-Diamin zu kondensieren, wurde der o-Phthalaldehyd zur Reaktion gebracht. Mischt man heiße Lösungen von 1,3 g des Aldehyds (1 Mol.) und 1,6 g des Diamins (1 Mol.) in je 12 ccm Benzol zusammen, so verrät sich die eintretende Reaktion durch eine beträchtliche Wärmeentwicklung, die sich bis zum Sieden des Gemisches steigern kann. Dieses wurde aufgekocht und einige Stunden stehen gelassen, wobei sich gelbe Krystalle ausschieden in einer Ausbeute von 1,8 g gleich 70 % ungefähr der theoretisch möglichen Menge. Beim Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol erhält man hellgelbe, mikroskopische, feine, flache, zu lockeren Verbänden vereinigte Nadeln oder auch konzentrische Aggregate bildende Täfelchen. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, färben sie sich von ungefähr 170° an tief dunkel und schmelzen bei 176°. Der Körper löst sich schon bei Zimmertemperatur ziemlich leicht in Benzol, dagegen schwer selbst in kochendem absolutem Alkohol und zwar mit goldgelber Farbe. Eisessig nimmt ihn schon in der Kälte leicht auf ; beim Verdünnen bleibt

diese Lösung klar, läßt aber auf Zusatz von Ammoniakwasser die Base unverändert wieder ausfallen. In kalter verdünnter Schwefelsäure löst sich letztere auch sehr schwer, kann aber aus der klar filtrierten Lösung auch in diesem Falle durch Zusatz von Ammoniak wieder gewonnen werden. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird das Produkt mit gelbgrüner Farbe aufgenommen.

Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers:

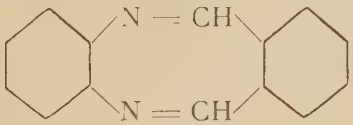
0,1836 g Substanz gaben
0,5698 g Kohlendioxyd und
0,0836 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{12}N_2$:
84,64 % C	84,37 % C
5,06 % H	4,68 % H

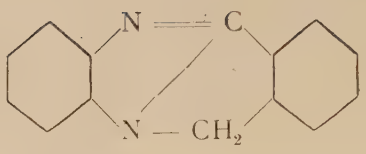
Den Analysen zufolge ist die Verbindung durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus den Komponenten entstanden nach der Gleichung:

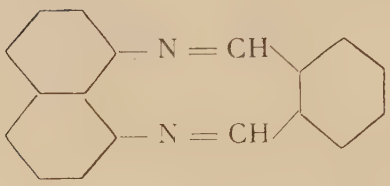
$$C_{10}H_{10}N_2 + C_8H_6O_2 = C_{18}H_{12}N_2 + 2\,H_2O \quad .$$

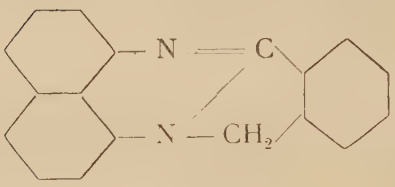
Ähnlich wie für das Produkt, welches J. Thiele und Falk [1] aus o-Phenylendiamin und o-Phthalaldehyd erhalten haben, kommen auch für den vorliegenden Körper a priori zwei Formeln in Frage:

I.  und

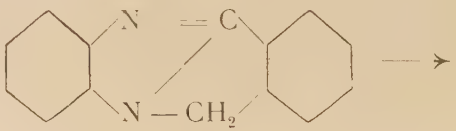
[1] Ann. d. Chem. **347**, 144 ff. (1906).

II.  , bezw.

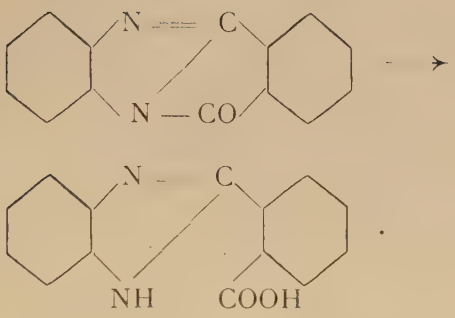
III.  und

IV.  .

Thiele und Falk haben nachgewiesen, daß für ihr Produkt, das eine schwache einsäurige Base ist, die Formel II zutrifft; denn es gelang ihnen, durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat zwei Wasserstoffatome der Base durch ein Sauerstoffatom zu ersetzen und den so erhaltenen Körper durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren zu einer Carbonsäure zu hydratisieren, die sich als identisch mit der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure von Bistrzycki[1] erwies:



[1] Ber. **23,** 1044 (1890).



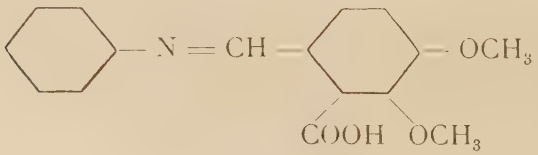
Diese Reaktionen wären mit der Formel I nicht vereinbar. Mit Recht stellen Thiele und Falk die Bildung einer Verbindung der Formel I in Parallele zu der Entstehung von Phenyl-benzaldehydin aus o-Phenylendiamin und Benzaldehyd. (Vrgl. S. 10.) Letztere Reaktion kann sowohl vor sich gehen, wenn die beiden Verbindungen in saurer Lösung auf einander einwirken [1], wie auch, wenn Dibenzyliden-o-phenylendiamin in alkoholischer Lösung längere Zeit sich selbst überlassen oder andauernd über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. [2] Hiernach war es bereits wahrscheinlich, daß auch das Derivat des peri-Diamins nicht die Formel III, sondern IV besäße, wofür seine basische Natur (fällt aus der Lösung in Essigsäure durch Wasserzusatz nicht aus) gleichfalls spricht. Zur Sicherheit wurde jedoch das Verhalten der Verbindung beim Kochen mit verdünnter Salzsäure festgestellt, wobei die Substanz unverändert blieb, was abermals für die Formel IV und gegen die Formel III geltend zu machen ist. Sehr erwünscht wäre die Oxydation des Produktes mit Kaliumpermanganat gewesen, die bisher noch nicht ausgeführt werden konnte, jedoch versucht werden soll.

[1] Ladenburg und Engelbrecht, Ber. **11,** 1655 (1878).
[2] Hinsberg und Koller, Ber. **29,** 1499 (1896).

Alle vorstehenden beschriebenen Versuche sind mit neutralen (alkoholischen oder benzolischen) Lösungen vorgenommen worden. Es erscheint erforderlich, nunmehr analoge Versuche mit sauren Lösungen anzustellen, da ja, wie schon S. 11 erwähnt, Hinsberg und Koller gezeigt haben, welch großen Einfluß die Natur des Lösungsmittels auf den Gang der Reaktion hat. Im hiesigen Laboratorium sind dementsprechend Versuche zur Paarung von peri-Naphthylendiamin und Aldehyden in saurer Lösung bereits in Angriff genommen worden, jedoch noch nicht weit genug gediehen, um an dieser Stelle besprochen werden zu können.

o-Aldehydsäuren und peri-Naphthylendiamin.

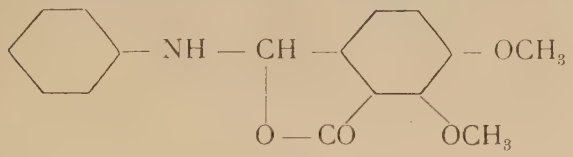
Die Einwirkung von o-Aldehydosäure auf primäre und sekundäre Amine ist schon oft und eingehend untersucht worden, zuerst von Liebermann [1], der im Jahre 1886 eine Mischung von Opiansäure und Anilin in Eisessig-Lösung kochte. Dabei erhielt er ein Produkt, das weder in verdünntem Ammoniakwasser noch in sehr verdünnten Alkalilaugen löslich war, dem also nicht die Formel



zukommen konnte, sondern das sich offenbar von der

[1] Ber. **19**, 2284 (1886).

tautomeren, nicht sauren Form der Opiansäure ableitete und aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel

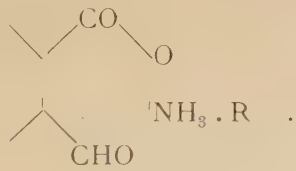


besaß.

Nachdem verschiedene Forscher [1] vereinzelte Beobachtungen über die Reaktion zwischen primären Aminen und o-Aldehydosäuren mitgeteilt hatten, kam Liebermann in einer Reihe von Abhandlungen [2] darauf zurück und zeigte, daß der Prozeß je nach der Art des Amines und der Aldehydsäure verschieden verlaufen kann und auch abhängig ist von den Reaktionsbedingungen. Auf die Einzelheiten dieser Versuche hier einzugehen, ist nicht erforderlich. Es mag genügen, zu erwähnen, daß nach Glogauer [3], einem Schüler Liebermanns, die Gesamtheit der Erscheinung sich am besten durch folgende von Liebermann [4] herrührende Auffassung erklären läßt :

« Die o-Aldehydsäure wirkt zuerst salzbildend :

I.



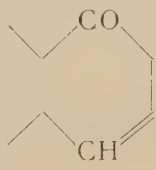
[1] Racine, Ann. d. Chem. **239,** 89 (1887) ; Bistrzycki, Ber. **21,** 2522 (1888) ; **24,** 2351, Anmerkung (1891) ; Allendorff, Ber. **24,** 2351 (1891).

[2] Ber. **29,** 174 und 2030 (1896) ; **30,** 691 (1897).

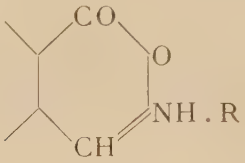
[3] Ber. **29,** 2038 (1896).

[4] Ber. **29,** 176 (1896).

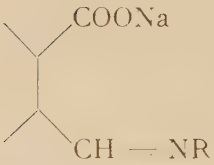
Gleich darauf erfolgt zwischen den o-Substituenten unter Wasseraustritt der Zusammenschluß zu einem sechsgliedrigen Ringe :

II. 

Schwache Alkalien (Soda, Ammon.) können den Ring zwischen dem Sauerstoff und dem Stickstoff öffnen nach der Gleichung :

III. 

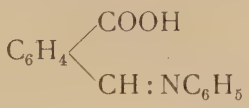
+ NaOH =



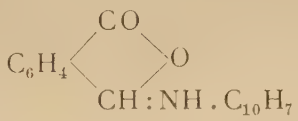
+ H_2O .

Danach können primäre und sekundäre Basen noch die Form II erleiden, die sekundären Basen aber nicht in die Form III übergehen, was auch mit dem beobachteten Verhalten stimmt. Je nachdem nun primäre Basen den Übergang von II zu III leichter oder schwerer erleiden, würde man sie, nach dem landläufigen Begriff der Tautomerie, der einen oder der anderen tautomeren Form zuzählen. »

Für die Verbindung aus o-Phthalaldehydsäure und Anilin wird man wohl in Übereinstimmung mit Racine am besten die normale Formel



annehmen, denn diese Substanz löst sich in ganz schwacher Sodalösung in der Kälte in ½ bis 1 Minute auf, während der Verbindung aus der gleichen Säure und α-Naphthylamin, die erst nach 10–15 Minuten langem Schütteln in Sodalösung aufgenommen wird, zweckmäßiger die Formel



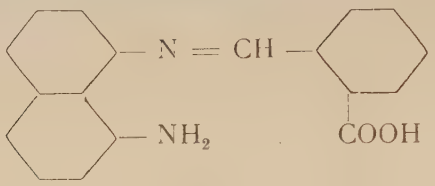
zuzuschreiben ist (vergl. Glogauer, l. c.).

Die Einwirkung von o-Aldehydosäure auf o-Diamine in alkoholischer Lösung hat, wie bereits Seite 12 erwähnt, Bistrzycki und seine Schüler zu Benzimidazolderivaten geführt. Auch Meta- und para-Diamine sind im hiesigen Laboratorium in dieser Richtung schon untersucht worden [1], wenn auch nicht in abschließender Weise.

Alle diese Untersuchungen gestatten keine sichere Vorhersage über den Verlauf der Reaktion zwischen o-Aldehydosäuren und peri-Diaminen, weil letztere weder mit den Monaminen noch mit den o-Diaminen völlig vergleichbar sind, und weil die Bedingungen, unter denen gearbeitet werden mußte, auch von den früher gewählten abweichen.

[1] Elżanowski, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1898, S. 46 ff.

Benzyliden-naphthylendiamin-1.8-carbonsäure-2',



Fügte man eine kalte Lösung von 2,35 g salzsaurem peri-Naphthylendiamin (1 Mol.) in etwa 200 ccm Wasser zu einer gleichfalls kalten Lösung von 1,5 g Phthalaldehydsäure in der gleichen Menge Wasser und schüttelte um, so schied sich sofort ein weißer Niederschlag ab, der leider nicht umkrystallisiert werden konnte, ohne dabei Veränderungen zu erleiden. Er wurde daher nach sorgfältigem Auswaschen zur Analyse in der Art gereinigt, daß er mit wenig Wasser durchgeschüttelt und mit einigen Tropfen 10 %-igen Ammoniakwassers in Lösung gebracht wurde. Nun wurden etwa 50 ccm Wasser hinzugegeben und, da die Lösung noch etwas trübe erschien, filtriert. Das nur noch schwach opalesziernde Filtrat (eine völlige Klärung war nicht erreichbar) wurde mit 2 %-iger Salzsäure tropfenweise versetzt, wobei ein Überschuß von letzterer vermieden wurde. Der ausfallende weiße Niederschlag wurde wieder abfiltriert, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. So gereinigt, schmilzt die Substanz bei 235°, indem sie sich tiefbraun färbt und zersetzt.

I. 0,2208 g Substanz gaben
0,6026 g Kohlendioxyd und
0,1006 g Wasser.

II. 0,2066 g Substanz gaben
18,6 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 714 mm Barometerstand.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{14}O_2N_2$:
I.	II.	
74,43	—	74,48 % C
5,06	—	4,82 % H
—	9,66	9,65 % N

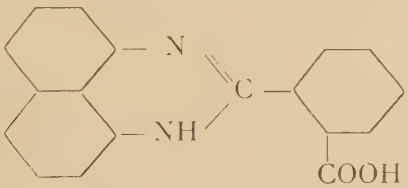
Die Analyse ergibt, daß ein Molekül des Diamins mit einem Molekül o-Phthalaldehydsäure unter Austritt von einem Molekül Wasser reagiert hat nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}N_2 + C_8H_6O_3 = H_2O + C_{18}H_{14}O_2N_2 \quad .$$

Da die Verbindung eine Säure ist, die sich in verdünnter Sodalösung schon in der Kälte momentan löst, auch dann, wenn sie im Exsikkator einige Tage aufbewahrt worden ist [1], darf ihr wohl die in der Überschrift angegebene Formel zugeschrieben werden.

Spezielle Versuche zur Sicherung der letzteren sind zwar unternommen worden, haben aber kein einwandfreies Resultat ergeben, da der Körper so leicht veränderlich ist, daß Nebenreaktionen verschiedener Art (Umlagerungen, Oxydationen u. s. w.) nicht auszuschließen waren. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, daß unter den angegebenen Bedingungen eine Reaktion, die der bei den o-Diaminen analog wäre, hier nicht eingetreten, d. h. daß keine Perimidincarbonsäure (I)

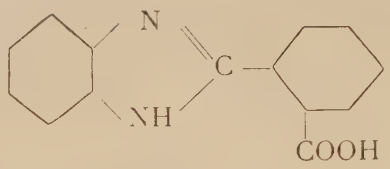
I.



[1] In diesem Falle bleibt allerdings ein kleiner Teil ungelöst.

entstanden ist, die der Benzimidazolcarbonsäure (II)

II.

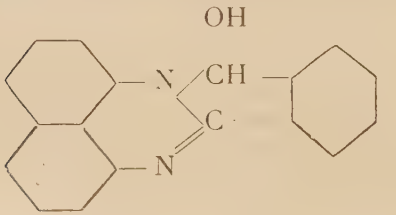


von Bistrzycki analog wäre. Eine Perimidincarbonsäure, $C_{18}H_{12}O_2$, müßte nämlich 73,33 % Kohlenstoff und 4,16 % Wasserstoff enthalten und wäre, wie sich bestimmt voraussehen läßt, ein recht beständiger Körper.

Ein Versuch, zwei Moleküle o-Phthalaldehydsäure mit einem Molekül peri-Diamin zu vereinigen unter Verwendung eines Überschusses der Säure (bis vier Moleküle), ergab gleichfalls die Mono-benzyliden-carbonsäure.

Ganz anders verläuft die Reaktion, wenn die o-Phthalaldehydsäure auf das peri-Naphthylendiamin selbst in heißer absolut-alkoholischer Lösung einwirkt.

1.8-Naphthylen-dihydrophthalamidon,



Werden die äquimolekularen Lösungen von 1,6 g peri-Naphthylendiamin und 1,5 g o-Phthalaldehydsäure in je 15 ccm absolutem Alkohol heiß vermischt und am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so beginnt nach

einigen Minuten die Abscheidung eines schweren, gelben Pulvers. Man erhitzt nun noch einige Augenblicke weiter, läßt erkalten, filtriert den jetzt reichlich gewordenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol gut aus und krystallisiert ihn aus Eisessig unter Zusatz von Wasser. So erhält man schwach gelbbräunliche, rhomboederförmige Blätter, die zu dichten Aggregaten vereinigt sind. Noch heller gefärbt, wenn auch nicht absolut farblos, krystallisiert die Substanz aus kochendem Pyridin, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, auf Zusatz von heißem Wasser und zwar in flachen Nädelchen.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, leichter in siedendem Toluol, aus welchem sie in gestreiften, meist zu vieren vereinigten Blättern krystallisiert. Sehr schwer löslich ist sie in siedendem Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich ohne Färbung.

Zur Analyse wurde eine aus Eisessig krystallisierte Probe verwendet, die bei 105° getrocknet worden war und bei 241° bis 242° schmolz.

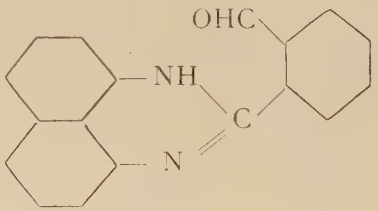
I. 0,1688 g Substanz gaben
0,4944 g Kohlendioxyd und
0,0746 g Wasser.

II. 0,1726 g Substanz gaben
0,5032 g Kohlendioxyd und
0,0728 g Wasser.

III. 0,1700 g Substanz gaben
15,6 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 720 mm Druck.

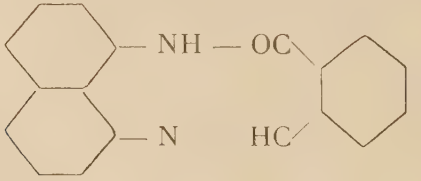
Gefunden :			Berechnet für $C_{18}H_{12}ON_2$:
I.	II.	III.	
79,88	79,51	—	79,41 % C
4,91	4,68	—	4,43 % H
—	—	10,12	10,29 % N

Die Analysen zeigen, daß die Verbindung, ungleich der vorher beschriebenen, durch Austritt von zwei Molekülen Wasser aus den Komponenten entstanden ist. Da das Produkt sich in verdünnten Alkalien selbst beim Kochen nicht löst, wurde zunächst vermutet, daß die Carboxylgruppe allein reagiert habe ohne Beteiligung der Aldehydgruppe, also unter Bildung eines Perimidinaldehyds von der Formel

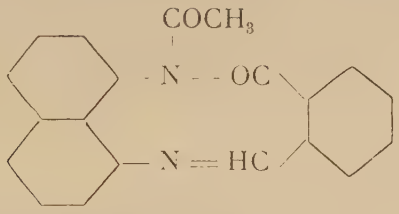
I. 

Allein diese Anschauung ist sicher unzutreffend, da das analoge Produkt aus Opiansäure (das, weil leichter zugänglich, näher untersucht wurde) weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagiert, noch auch zu einer Säure oxydierbar war, also bestimmt keine Aldehydgruppe enthält.

Nun wurde die folgende Formel in Betracht gezogen :

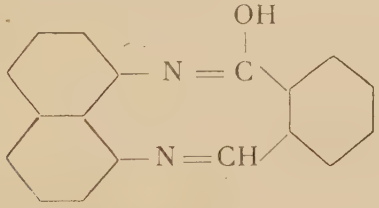
II. 

Allein auch sie mußte aufgegeben werden, als sich zeigte, daß die Verbindung ein sehr beständiges Acetylderivat liefert, das bei der Verseifung das Ausgangsmaterial unverändert zurückergab. Von einem Acetylkörper der Formel



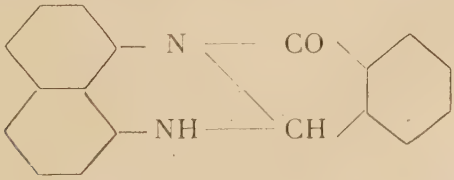
wäre diese große Beständigkeit nicht zu erwarten gewesen. (Vrgl. unten.) Überdies ist die Formel II wegen ihres neungliedrigen Ringes schon an sich sehr wenig wahrscheinlich, desgleichen die Formel

III.

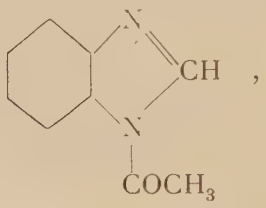


Auch dürfte man wohl erwarten, daß eine nach II oder III gebaute Verbindung beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure verändert würde, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist (vrgl. S. 64). Die Beständigkeit der Acetylverbindung spricht auch gegen die Formel

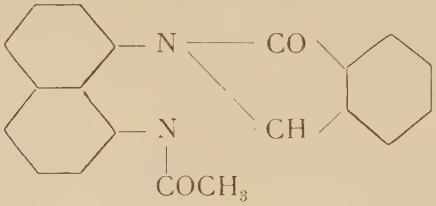
IV.



die sonst sehr wohl in Betracht gezogen werden könnte. Erinnert man sich aber der Beobachtungen von Bistrzycki und Przeworski[1], nach welchen die Acetylverbindung des Benzimidazols,



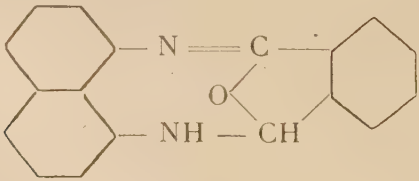
schon bei etwas längerem Kochen mit Wasser oder beim schwachen Erwärmen mit sehr verdünnter Sodalösung oder stark verdünnten Mineralsäuren verseift wird, so wird man ähnliches von einem Acetylkörper der Formel



erwarten dürfen, wenn auch nicht unbedingt müssen, da ja der heterocyclische Ring dieser Formel nicht der gleiche ist wie in den Imidazolen.

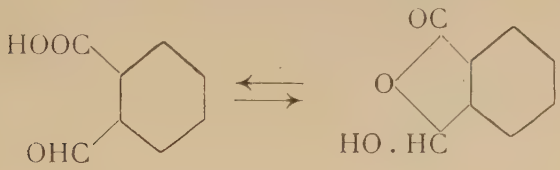
Nun wurde die Formel

V.



[1] Ber. **45,** 3490 (1912).

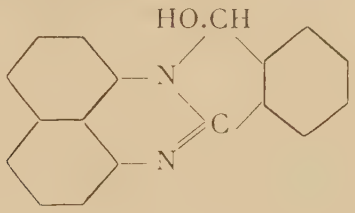
erwogen, die sich von der Pseudo-, d. h. Oxyphthalid-Form der Phthalaldehydsäure ableitet :



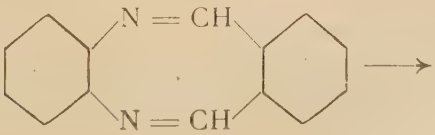
Normal-Form. Pseudo-Form.

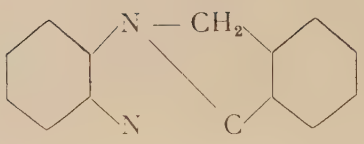
Jedoch auch hier steht ebenso die Beständigkeit der Acetylverbindung der Annahme der Formel hindernd im Wege wie auch das Vorliegen eines achtgliedrigen Ringes. So wurde man endlich zur Formel

VI.

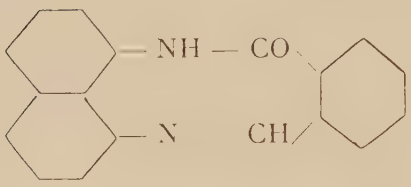


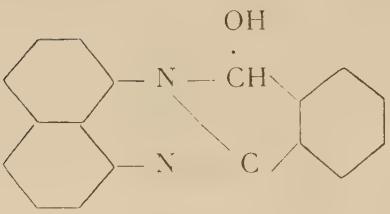
geführt, die sich aus der Formel II ungezwungen ableiten läßt, wenn man sich vorstellt, daß eine ganz ähnliche Verschiebung von Wasserstoffatomen und Bindungen stattgefunden hat, wie sie Thiele und Falk (S. 45) bei der Einwirkung von o-Phthalaldehyd auf o-Phenylendiamin annehmen :



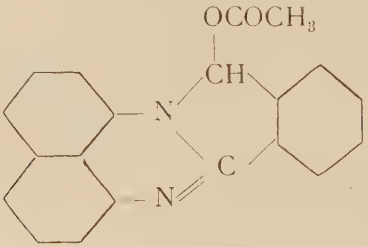


, bezw.





unter Bildung eines fünf- und eines sechsgliedrigen Ringes. Die Formel VI erklärt die relative Beständigkeit der Acetylverbindung:



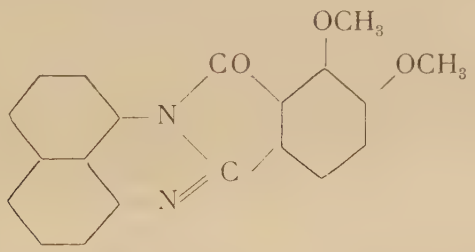
,

die beim Verseifen das Kondensationsprodukt ohne weitere Spaltung liefert.

Es lag nahe, die Richtigkeit der Formel VI, die einen sekundären Alkohol vorstellt, dadurch zu prüfen, daß

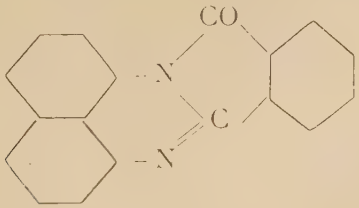
man feststellte, ob die Verbindung bei vorsichtiger Oxydation zwei Wasserstoffatome und die Acetylierbarkeit verlöre. Bei einigen daraufhin angestellten Versuchen mit dem analogen Produkt aus Opiansäure zeigte sich, daß in der Tat mit Chromsäureanhydrid in Eisessig eine Oxydation leicht eintrat. Leider ließ sich das Produkt desselben bisher nicht in einheitlichem Zustande darstellen. Seiner rotbraunen Farbe nach könnte es den gewünschten Körper

VII.



vorstellen. Selbstverständlich werden diese Oxydationsversuche fortgesetzt.

Übrigens könnte auch ein nach Formel IV konstituierter Opiansäurederivat bei der Oxydation die Verbindung VII ergeben, so daß die Oxydation keine Entscheidung zwischen den Formeln IV und VI herbeiführen kann. Ein Körper von der Formel

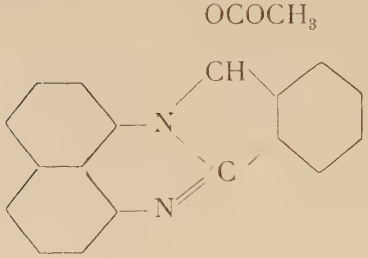


kann in Analogie zu dem Phenylen-phthalamidon Bistrzyckis (S. 12) als peri-Naphthylen-phthal-

amidon bezeichnet werden, wofür vorläufig (so lange keine Namen von Substitutionsprodukten gebildet werden müssen) die Abkürzung Peramidon gebraucht werden kann. Der für das Kondensationsprodukt gewählte Name «Naphthylendihydrophthalamidon» paßt sowohl auf IV wie auf VI.

Wenn im folgenden die Formel VI benutzt wird, so soll damit nicht gesagt sein, daß sie als sicher bewiesen zu betrachten ist. Es sei vielmehr ausdrücklich bemerkt, daß dies noch nicht der Fall ist, sie darf zur Zeit nur als wahrscheinlicher als die anderen diskutierten Formeln gelten.

Acetylverbindung,



Zur Acetylverbindung der vorstehend beschriebenen Substanz wurde 1 g derselben mit 1 g entwässertem Natriumacetat und 10 bis 15 ccm Essigsäureanhydrid zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Der erhaltenen Mischung fügte man ungefähr 200 ccm Wasser hinzu, schüttelt durch und läßt stehen. Allmählich scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der aus Benzol unter Zusatz von Ligroin krystallisiert werden kann. Er bildet dann farblose, mikroskopische, feine Prismen, die bei 150,5° bis 151° schmelzen. Sie sind schon in kaltem

Benzol leicht löslich, ebenso in Eisessig, aus welchem sie nach Zusatz von Wasser mit verändertem Schmelzpunkt auskrystallisieren.

Zur Analyse wurde das Acetylprodukt im Vakuum getrocknet.

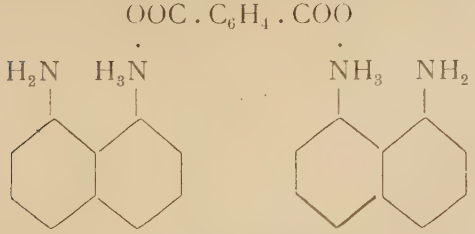
I. 0,1818 g Substanz gaben
0,5116 g Kohlendioxyd und
0,0760 g Wasser.

II. 0,1790 g Substanz gaben
14,8 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 710 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$:
I.	II.	
76,75 %	—	76,43 % C
4,64 %	—	4,46 % H
—	8,99 %	8,91 % N

Bei kurzem Kochen mit verdünnter Kalilauge blieb die Acetylverbindung unverändert, erst nach zweistündigem Erhitzen erwies sie sich als verseift.

Additionsprodukt
aus Phthalsäure und peri-Naphthylendiamin,



Als einmal eine Probe käuflicher o-Phthalaldehydsäure ohne weitere Reinigung mit dem peri-Diamin zur

Kondensation gebracht wurde, fand sich in den alkoholischen Mutterlaugen ein Nebenprodukt, das sich beim Erkalten in farblosen, gut ausgebildeten Prismen ausschied. (Das Hauptprodukt fällt bereits in der Hitze aus.) Es läßt sich durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in farblosen, zu Büscheln vereinigten, millimeterlangen Prismen erhalten, die bei 152°–153° unter Zersetzung schmelzen und der Analyse nach durch Addition von einem Molekül o-Phthalsäure an zwei Moleküle Naphthylendiamin entstanden sind.

I. 0,1812 g Substanz gaben
0,4630 g Kohlendioxyd und
0,0934 g Wasser.

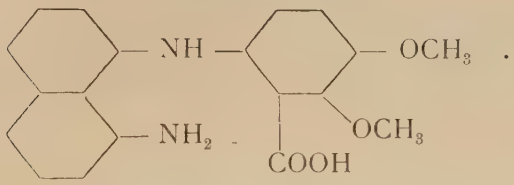
II. 0,1510 g Substanz gaben
15,8 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 710,6 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{28}H_{26}O_4N_4$:
I.	II.	
69,69	—	69,71 % C
5,72	—	5,43 % H
—	11,60	11,60 % N

Dasselbe Produkt ließ sich auch erhalten, als reine o-Phthalsäure mit der bi-molekularen Menge peri-Diamin in alkoholischer Lösung bis zum Sieden erhitzt wurde. Durch verdünnte Kalilauge wird das Salz beim Erwärmen leicht in die Komponenten gespalten. Danach besitzt es wohl die angegebene Formel. Mit dem Kondensationsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und peri-Diamin, dem Phthaloperinon von Sachs [1], ist die Verbindung nicht identisch, wird sich aber wohl leicht in dieses überführen lassen.

[1] Ann. d. Chem. **365**, 117 (1909).

Benzyliden-1.8-naphthylendiamin-3′.4′-dimethoxy-2′-carbonsäure,



Die Paarung der Opiansäure mit dem salzsauren peri-Diamin wurde so vorgenommen wie bei der o-Phthalaldehydsäure (S. 52), also in stark verdünnter, möglichst kalter, wäßriger Lösung. Das sofort abgeschiedene schneeweiße Rohprodukt, das in einer Ausbeute von ungefähr 74 % der theoretisch möglichen Menge erhalten wurde, mußte durch Lösen in verdünntem Ammoniakwasser und sehr vorsichtige Neutralisation dieser Lösung mit stark verdünnter Salzsäure gereinigt werden, da es sich bei Krystallisationsversuchen zu stark veränderte. Im Schmelzpunktsröhrchen färbt sich die Säure bei 160° rot, schmilzt aber erst bei 218°–220° unter Zersetzung. In einem Exsikkator über Schwefelsäure unter Lichtabschluß aufbewahrt, hält sich die Verbindung mehrere Tage unverändert. Allmählich aber geht sie zum Teil in einen in verdünntem Ammoniakwasser unlöslichen Körper über.

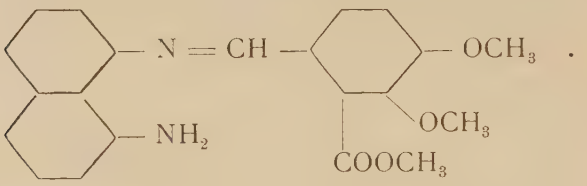
Analyse der im Vakuum getrockneten Säure:

I. 0,1616 g Substanz gaben
0,4041 g Kohlendioxyd und
0,0780 g Wasser.

II. 0,1610 g Substanz gaben
11,6 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 715 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4N_2$:
I.	II.	
68,20	—	68,57 % C
5,36	—	5,14 % H
—	7,92	8,00 % N

3′.4-Dimethoxy-benzyliden-1.8-naphthylendiamin-2′-carbonsäure-methylester,



Nun wurde an Stelle der Opiansäure ihr normaler Ester zu einer Kondensation verwendet, in der Hoffnung, durch genauere Untersuchung des erwarteten Produktes zu einer sicheren Aufklärung des Reaktionsverlaufes zu gelangen. Mischt man eine Lösung von 1,6 g peri-Naphthylendiamin nnd 2,25 g Opiansäuremethylester (1 Mol.) in je 25 ccm Methylalkohol und kocht die Mischung 5 bis 10 Minuten lang, so scheiden sich beim Erkalten etwa 2 g eines gut krystallisierten Produktes aus, das, aus Methylalkohol umkrystallisiert, sehr feine, farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen bildet, die bei 168°–169° schmelzen, nachdem sie sich vorher etwas gelb gefärbt haben. Sie sind in siedendem Methylalkohol ziemlich leicht, in kochendem Benzol leicht löslich.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

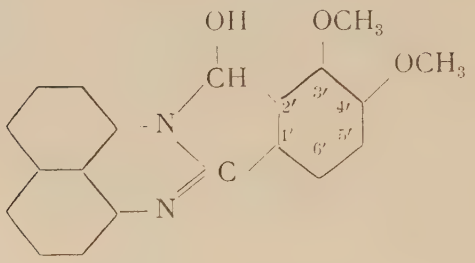
I. 0,1758 g Substanz gaben
0,4472 g Kohlendioxyd und
0,0912 g Wasser.

II. 0,1572 g Substanz gaben
11,2 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 710,8 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_4N_2$:
I.	II.	
69,38	—	69,23 % C
5,76	—	5,49 % H
—	7,78	7,69 % N

Wie man sieht, erweist die Analyse, daß die Verbindung unter Austritt von einem Molekül Wasser aus den Komponenten entstanden ist. Die Reaktion ist demnach so vor sich gegangen wie bei Benzaldehyd. Es bestand nun die Absicht, durch Verseifung des vorliegenden Esters die entsprechende Carbonsäure darzustellen und aus dieser durch Kochen z. B. der alkoholischen Lösung ein zweites Molekül Wasser abzuspalten. Wäre man dabei zu demselben Produkt gekommen, das aus Opiansäure entsteht (siehe unten), so hätte man schließen dürfen, daß letztere bei der Kondensation sicher in ihrer normalen Form und zwar zuerst mit der Aldehydgruppe reagiert hätte. Leider ließ sich eine glatte Verseifung des Esters nicht erzielen. Es trat vielmehr unter Dunkelfärbung eine tiefgreifende Reaktion ein, welche die geplanten weiteren Versuche vereitelte.

1.8-Naphthylen-3′.4′-dimethoxy-dihydrophthal-alamidon,



Die Darstellung dieses Opiansäureabkömmlings verlief ganz analog der des oben beschriebenen Phthalsäurederivates. Zur Verwendung kamen 1,6 g peri-Diamin (1 Mol.) und 2,10 g Opiansäure (1 Mol.) gelöst in je 30 ccm absolutem Alkohol. Unter diesen Umständen scheidet sich während des Kochens der alkoholischen Mischung das Kondensationsprodukt als schwach bräunliches, krystallinisches Pulver ab. Direkt krystallisiert kann man diesen Körper erhalten, wenn man die Menge des angewandten Alkohols vervierfacht; doch ist dann ein längeres Kochen erforderlich. Die Ausbeute beträgt im ersteren Falle ungefähr 77 % der theoretisch möglichen Menge. Die Verbindung läßt sich aus Eisessig + Wasser krystallisieren, leichter aus Pyridin unter Wasserzusatz. Sie wird dann in glitzernden, feinen, flachen Nadeln erhalten, die einzeln unter dem Mikroskop farblos, in größerer Menge hellbräunlich-gelb erscheinen. Sie schmelzen, rasch erhitzt, bei 221°–222° unter Braunfärbung, die schon vorher bemerkbar wird. Kurz vor dem Schmelzen tritt Sinterung ein.

In kochendem Benzol ist die Verbindung äußerst schwer löslich. In kochendem Alkohol löst sie sich

außerordentlich schwer, ziemlich leicht dagegen in siedendem Eisessig. Aus letzterer Lösung scheiden sich nach Zusatz von Ligroin mikroskopische, sternförmig angeordnete, farblose Nadeln aus. Die Verbindung ist sehr beständig. Sie wird beim Kochen mit einer Mischung von Eisessig und rauchender Salzsäure nicht gespalten (S. 57). Auch beim Hinzufügen von wäßriger kalter Permanganatlösung zu einer Lösung der Substanz in Eisessig wurde keine Einwirkung beobachtet, während Chromsäureanhydrid in Eisessig eine Oxydation bewirkte (S. 61).

I. 0,2390 g Substanz gaben
0,6322 g Kohlendioxyd und
0,1074 g Wasser.

II. 0,1620 g Substanz gaben
0,4290 g Kohlendioxyd und
0,0712 g Wasser.

III. 0,2244 g Substanz gaben
17,6 ccm feuchten Stickstoff bei
16,5° und 706,5 mm Druck.

Gefunden:			Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3N_2$:
I.	II.	III.	
72,14	72,22	—	72,28 % C
4,99	4,88	—	4,82 % H
—	—	8,5	8,41 % N

Auch eine Methoxylbestimmung [1] nach der Methode von Zeisel [2] gab die berechneten Werte:

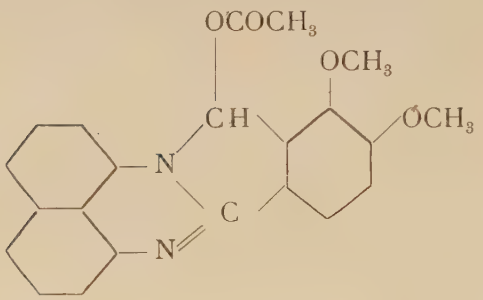
[1] Diese Methoxylbestimmung verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn cand. chem. Stefan Jabłoński, dem ich hierfür meinen besten Dank ausspreche.

[2] Monatshefte für Chemie, **6**, 986 (1885) und **7**, 406 (1886).

0,2533 g Substanz lieferten
0,3524 g Silberjodid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{10}ON_2(OCH_3)_2$:
18,37	18,78 % OCH_3

Acetylverbindung,



Die Acetylierung des Opiansäurederivates erfolgte ganz so wie die auf Seite 62 beschriebene des Phthalaldehydsäure-Abkömmlings. Das Rohprodukt ist etwas orange gefärbt. Beim Umkrystallisieren aus Benzol wird es immer heller; schließlich wurden mikroskopische, zu halbkugeligen Aggregaten vereinigte, flache Prismen oder Täfelchen erhalten, die einzeln farblos, als Krystallpulver dagegen etwas bräunlich gefärbt erschienen. Sie schmelzen bei 191,5° bis 192° und sind in der Siedehitze schwer löslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Benzol, noch leichter in Chloroform. Von Pyridin wird der Körper schon in der Kälte ziemlich leicht aufgenommen und krystallisiert daraus auf Zusatz von Wasser in rhomboedrischen Formen mit dem gleichen Schmelzpunkt wie oben angegeben.

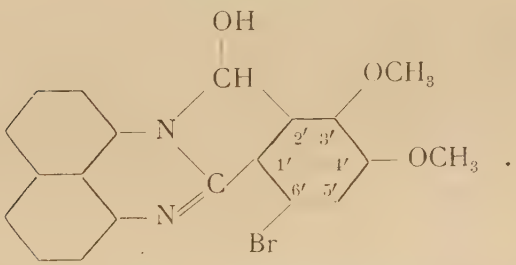
I. 0,1800 g Substanz gaben
0,4662 g Kohlendioxyd und
0,0816 g Wasser.

II. 0,1906 g Substanz gaben
0,4946 g Kohlendioxyd und
0,0844 g Wasser.

III. 0,2074 g Substanz gaben
14,4 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 712 mm Druck.

Gefunden:			Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4N_2$:
I.	II.	III.	
70,64	70,77	—	70,58 % C
5,03	5,07	—	4,80 % H
—	—	7,69	7,69 % N

1.8-Naphthylen-3′.4′-dimethoxy-6′-bromdihydrophthalamidon,



Zum Schlusse wurde noch die Einwirkung von Brom- und Nitroopiansäure auf das peri-Diamin untersucht, da diese beiden Säuren bisweilen anders als die Opiansäure selbst reagieren.[1] Wie in den früheren

[1] Vrgl. Bistrzycki und Cybulski, Ber. **25**, 1988 (1892).

Fällen, wurden äquimolekulare Mengen der Reaktionskomponenten in absolut-alkoholischer Lösung 10 bis 15 Minuten miteinander gekocht und zwar 2,9 g Bromopiansäure und 1,6 g peri-Diamin, gelöst in im ganzen 50 ccm Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich dann fast farblose Nädelchen aus in einer Ausbeute von 3,6 g = 69 % der theoretisch berechneten Menge. Krystallisiert man die Verbindung aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser, so erhält man kleine Prismen, die einzeln unter dem Mikroskope völlig farblos, als Krystallaggregat dagegen, mit bloßem Auge betrachtet, ganz wenig gelb gefärbt erscheinen. Sie schmelzen unter geringer gelblicher Färbung bei 173° und sind schwer löslich in kochendem absolutem Alkohol, leicht dagegen in siedendem Toluol. Von Pyridin wird die Substanz schon in der Kälte reichlich gelöst und krystallisiert daraus auf Zusatz von Wasser in kleinen Prismen. Beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur geht sie mit grünlich-gelber Färbung in Lösung. In verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure ist sie selbst beim Erwärmen unlöslich, ebenso in verdünnter Kalilauge.

I. 0,1818 g Substanz gaben
0,3890 g Kohlendioxyd und
0,0620 g Wasser.

II. 0,1774 g Substanz gaben
11,2 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 714 mm Druck.

III. 0,1940 g Substanz gaben
0,0898 g Silberbromid.

Gefunden:			Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3N_2Br$:
I.	II.	III.	
58,36	—	—	58,39 % C
3,79	—	—	3,65 % H
—	6,78	—	6,81 % N
—	—	19,70	19,46 % Br

Zusammensetzung und Verhalten des Körpers lassen ihn als Analogon der auf Seite 68 beschriebenen Opiansäureverbindung erscheinen. Die gewählte Bezifferung der Substituenten im Benzolkern ist nur dann zu treffend, wenn der Rest der Aldehydgruppe, nicht der des Carboxyls an beide Stickstoffatome des Diamins gebunden ist.

Acetylierungsprodukt.

Beim Versuche, das vorliegende Produkt durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetylieren, gelangte man nicht zu dem erwarteten Acetylprodukt, sondern zu einem anders zusammengesetzten Körper, der aus warmem Pyridin auf Zusatz von Wasser in mikroskopischen, wohl ausgebildeten, glitzernden, hellorange gefärbten, vierseitigen Prismen krystallisierte. Sie sind beim Kochen auch leicht löslich in Eisessig oder Benzol und werden beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure mit grünlich-gelbbrauner Farbe aufgenommen. Trotz ihres vorzüglichen Aussehens besitzt die Verbindung keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich vielmehr von etwa 124° an ganz allmählich. Die Analysen stimmen auf eine additionelle Verbindung des erwarteten Monoacetylproduktes mit einem Molekül Essigsäureanhydrid. Die Beständigkeit der Substanz, zum Beispiel

gegen kochendes Wasser, spricht gegen die Annahme einer bloßen Molekularverbindung. Die Natur dieses Körpers bleibt bis auf weiteres fraglich.

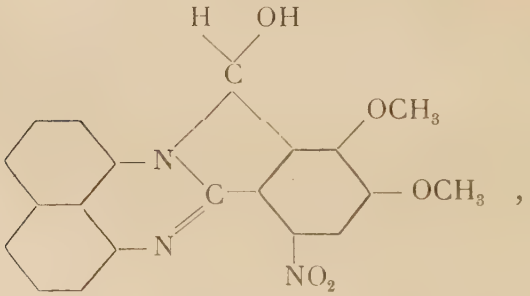
I. 0,1710g Substanz gaben
0,3530 g Kohlendioxyd und
0,0656 g Wasser.

II. 0,1688 g Substanz gaben
8,2 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 711 mm Druck.

III. 0,2014 g Substanz gaben
0,0703 g Silberbromid.

Gefunden:			Berechnet für $C_{26}H_{23}O_7N_2Br$:
I.	II.	III.	
56,30	—	—	56,22 % C
4,26	—	—	4,14 % H
—	5,31	—	5,04 % N
—	—	14,86	14,44 % Br

1.8-Naphthylen-3′.4′-dimethoxy-6′-nitro-dihydrophthalamidon,



wurde wie die Bromverbindung dargestellt aus 2,5 g Nitroopiansäure und 1,6 g peri-Diamin. Schon während

des Kochens des Gemisches in alkoholischer Lösung scheiden sich glänzende, rote Nädelchen aus. Nimmt deren Menge nicht mehr zu, so läßt man erkalten. Die Ausbeute beträgt 3,1 g = 83 % der möglichen.

Die Verbindung kann aus Benzol-Ligroin oder Eisessig krystallisiert werden, ohne ihre Färbung zu verändern. Sie wird dann in gut ausgebildeten Prismen erhalten, die sich bei 174° unter Gasentwicklung zersetzen. Sie sind in kochendem absolutem Alkohol außerordentlich schwer löslich, leichter in siedendem Benzol, leicht schon in kaltem Pyridin.

I. 0,1764 g Substanz gaben
0,4124 g Kohlendioxyd und
0,0688 g Wasser.

II. 0,1604 g Substanz gaben
16,5 ccm feuchten Stickstoff bei
15,5° und 710,6 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_5N_3$:
I.	II.	
63,82	—	63,73 % C
4,33	—	3,98 % H
—	11,22	11,14 % N.

Gegen verdünnte wäßrige Alkalilauge oder verdünnte Säuren verhält sich die Verbindung wie das entsprechende Bromderivat.

Lebenslauf.

Ich, Rodolfo Vagliasindi dei Baroni del Castello di Randazzo, wurde am 15. April 1887 in Randazzo (Sizilien) geboren als Sohn des Ehepaares Antonio und Maria Antonietta. Nach Absolvierung der Primarschule meiner Heimatstadt besuchte ich drei Jahre lang das dortige Gymnasium und kam hierauf an das Kollegium St.-Michael in Freiburg i. Ue., wo ich im Sommer 1906 die Maturitätsprüfung bestand. Nach einjährigem Aufenthalt in Zürich und München wurde ich im Winter-Semester 1907–1908 an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg i. Ue. immatrikuliert und besuchte dort Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren Baumhauer, Bistrzycki, Brunhes, v. Estreicher, Gandolfi, de Girard, Girardin, Gyr und v. Kowalski. Am 15. Januar 1913 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Auch an dieser Stelle möchte ich allen meinen sehr verehrten Lehrern meinen besten Dank aussprechen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulusdruckerei.